

Synthese von Ferrocenylphosphan- und Ferrocenyldiphosphan-basierenden Übergangsmetallkomplexen sowie deren Verwendung in der homogenen Katalyse

von der Fakultät für Naturwissenschaften
der Technischen Universität Chemnitz genehmigte
Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von Diplom-Chemiker Claus Schreiner
geboren am 4. Februar 1976 in Straubing

eingereicht am 1. September 2009

Gutachter: 1. Prof. Dr. Heinrich Lang
2. Prof. Dr. Michael Mehring
3. Prof. Dr. Manfred Albrecht

Tag der Verteidigung: 29. Januar 2010

Bibliographische Beschreibung und Referat

Claus Schreiner

Synthese von Ferrocenylphosphan- und Ferrocenyldiphosphan-basierenden Übergangsmetallkomplexen sowie deren Verwendung in der homogenen Katalyse

Technische Universität Chemnitz, Fakultät für Naturwissenschaften

Dissertation September 2009, 319 Seiten

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Studien zur Modifizierung und Immobilisierung mono- (**3a-c/4a-c**) und bidentater Ferrocenylphosphane (**28a-e/29a-e**) an Carbosilan-Trägermolekülen durchgeführt.

Erstere wurden anschließend in die entsprechenden (*p*-Cymen)RuCl₂-Komplexe **7a-c/8a-c** überführt und als (Prä)Katalysatoren für die Ruthenium-katalysierte Oxopropylester-Synthese am Beispiel der Umsetzung von Benzoesäure mit Propargylalkohol zu 2-Oxopropylbenzoat eingesetzt. Dabei wurden sowohl der Einfluss unterschiedlicher Ferrocenylphosphan-Liganden als auch der Effekt der Immobilisierung auf die katalytische Umsetzung herausgearbeitet (**Kapitel 2** und **Kapitel 3**).

Im Weiteren konnte eine neuartige Klasse funktionalisierter zweizähliger Diphosphane des dppf-Typs (dppf: 1,1'-Bis(diphenylphosphanyl)ferrocen) (**12 - 27**) erschlossen und ihre Identität eindeutig belegt werden (**Kapitel 4**).

Fünf geeignete Vertreter dieser Verbindungsklasse (**12, 23, 24, 26, 27**) wurden wie die entsprechenden monodentaten Ferrocenylphosphane (**1a-c**) an Carbosilan-Grundgerüste angebunden und, nach Überführung in die entsprechenden PdCl₂-Komplexe (**30a-e/31a-e**), als (Prä)Katalysatoren für die Palladium-katalysierte Heck-Reaktion von Iodobenzol und *t*-Butylacrylat zu *t*-Butylcinnamat verwendet. Auch hier konnten der Effekt der Immobilisierung sowie der Einfluss der unterschiedlichen Phosphanliganden auf die katalytische Reaktion ermittelt werden (**Kapitel 5**).

Abschließend wurden Untersuchungen zur Verwendung monomerer Mesitylphosphan-substituierter Ferrocenyldiphosphane (**34a-d**) als Liganden in der Heck-Reaktion unterschiedlicher Arylhalogenide mit Acrylaten zu den entsprechenden Zimtsäureestern durchgeführt. Zur Bestimmung der katalytischen Leistungsfähigkeit wurden neben Reaktionstemperaturen und Katalysatorkonzentrationen insbesondere die verwendete Halogenkomponente (Iodbenzol und unterschiedlich substituierte Brombenzole) variiert (**Kapitel 6**).

Stichworte: Ferrocenyl-Phosphane, Ferrocenyl-Diphosphane, Immobilisierung, Carbosilane, homogene Katalyse, β -Oxopropylester-Synthese, Ruthenium, Heck-Kreuzkupplung, Palladium.

Zeitraum und Ort der Durchführung

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von November 2004 bis April 2009 unter Anleitung von Prof. Dr. Heinrich Lang am Lehrstuhl für Anorganische Chemie der Technischen Universität Chemnitz durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. Heinrich Lang danke ich für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis, für die Bereitstellung optimaler Bedingungen, die gewährten Freiheiten bei der Bearbeitung des Themas und sein stetes Interesse am Fortgang dieser Arbeit.

Inhaltsverzeichnis

0	Abkürzungsverzeichnis.....	1
1	Einleitung und Ziele der Arbeit.....	4
2	Synthese und Charakterisierung von Carbosilan-immobilisierten monodentaten Ferrocenyphosphanen	7
2.1	Einleitung und Zielsetzung.....	7
2.2	Darstellung der Carbosilan-Ferrocenyphosphate	9
2.2.1	Syntheseplanung.....	10
2.2.2	Darstellung der 1-Brom-1'-phosphanylferrocene 1a-c	11
2.2.3	Umsetzung der 1-Brom-1'-phosphanylferrocene 1a-c mit Chlorsilanen	13
2.2.4	Darstellung der Phosphan-Sulfide 5a-c/6a-c	15
2.3	Charakterisierung der neu dargestellten Verbindungen.....	16
2.3.1	NMR-spektroskopische Charakterisierung der Ferrocenyl- phosphate 3a-c/4a-c	17
2.3.2	IR-spektroskopische Charakterisierung der Sulfide 5a-c/6a-c	30
2.3.3	NMR-spektroskopische Charakterisierung der Sulfide 5a-c/6a-c	31
3	(<i>p</i>-Cymen)Ruthenium-Phosphan-Komplexe für die β-Oxopropylester-Synthese	38
3.1	Einleitung und Zielsetzung.....	38
3.2	Darstellung der (<i>p</i> -Cymen)RuCl ₂ -Phosphan-Komplexe 7a-c/8a-c/9a-c	42
3.2.1	Darstellung der Carbosilan-Ferrocenyphosphan-Ruthenium- Komplexe 7a-c/8a-c	42
3.2.2	Darstellung der monomeren (<i>p</i> -Cymen)RuCl ₂ -Phosphan-Komplexe 9a-c ..	44
3.2.3	Darstellung der Selenophosphate 10a-c	45
3.3	Charakterisierung der neu dargestellten Verbindungen.....	46
3.3.1	Charakterisierung der Selenophosphate 10a-c	47
3.3.2	Charakterisierung der Ruthenium-Komplexe 7a-c/8a-c/9a-c	48
3.4	Katalytische Untersuchungen zur β -Oxopropylester-Synthese.....	59
3.4.1	Reaktionsbedingungen, Durchführung und Auswertung der Katalyseexperimente	60
3.4.2	Abhängigkeit vom internen Standard.....	62
3.4.3	Abhängigkeit von der Katalysator-Konzentration	64
3.4.4	Abhängigkeit vom Lösungsmittel	65
3.4.5	Katalysator-Screening	68
3.4.6	Fazit	71

4 Funktionalisierte Ferrocenyl-Diphosphane	73
4.1 Einleitung und Zielsetzung	73
4.2 Synthesepanung	74
4.2.1 Vorüberlegungen und -untersuchungen.....	74
4.2.2 Retrosynthetische Überlegungen.....	76
4.3 Darstellung des Brom-substituierten DPPF-Diphosphans 12	78
4.3.1 Darstellung von 12 durch Ringöffnung des Ferrocenophans	79
4.3.2 Darstellung durch sukzessive Substitution am Dibromferrocen.....	81
4.3.3 Vergleichende Betrachtung beider Methoden.....	83
4.4 Modifizierungen an Ferrocenyl-Diphosphanen des Typs 12	84
4.4.1 Modifizierung der funktionellen Gruppe.....	85
4.4.1.1 Derivatisierung vorhandener funktioneller Gruppen.....	86
4.4.1.2 Einführung von funktionellen Gruppen bei der Molekülsynthese	89
4.4.2 Variation des aromatischen Brückenbausteins	96
4.4.3 Variation der Phosphangruppe	99
4.5 Charakterisierung der Ferrocenyl-Diphosphane 12 - 27	106
4.5.1 IR-spektroskopische Charakterisierung.....	106
4.5.2 NMR-spektroskopische Charakterisierung	108
4.5.3 Einkristall-Röntgenstrukturanalyse	133
5 Synthese, Charakterisierung und Anwendung von Carbosilan-Ferrocenyl-	
Diphosphanen in der Heck-Reaktion	137
5.1 Einleitung und Zielsetzung	137
5.1.1 Die Heck Reaktion	137
5.1.2 Diphosphane als Liganden in der Heck-Reaktion.....	139
5.2 Darstellung der Ferrocenyl-Diphosphan-Palladium-Komplexe	142
5.2.1 Darstellung der Carbosilan-Ferrocenyl-Diphosphane 28a-e/29a-e	142
5.2.2 Darstellung der Palladium-Komplexe 30a-e/31a-e	145
5.2.3 Darstellung der monomeren Palladium-Komplexe 32a-e	147
5.3 Charakterisierung der neu dargestellten Verbindungen.....	148
5.3.1 Charakterisierung der Carbosilan-Ferrocenyl-Diphosphane 28a-e/29a-e ..	148
5.3.2 Charakterisierung der Ferrocenyl-Diphosphan-PdCl ₂ -	
Komplexe 30a-e/31a-e	159
5.3.2.1 Elementaranalytische Charakterisierung	159
5.3.2.2 NMR-spektroskopische Charakterisierung	160

5.4	Katalytische Untersuchungen zur Heck-Reaktion.....	166
5.4.1	Reaktionsbedingungen, Durchführung und Auswertung der Katalyseexperimente.....	166
5.4.2	Reaktionen in Gegenwart von Kupfer(I)iodid	168
5.4.3	Reaktionen in Abwesenheit von Kupfer(I)iodid	169
5.4.4	Katalysator-Screening	171
6	Mesitylphosphan-substituierte Ferrocene als Liganden für die Heck-Reaktion.....	174
6.1	Einleitung und Zielsetzung.....	174
6.2	Darstellung der Mesitylphosphan-substituierten Ferrocene 34a-d	178
6.2.1	Darstellung des 1-Brom-1'-di(2-mesityl)phosphanylferrocens 1d	178
6.2.2	Darstellung der Mesityl-substituierten Ferrocenyl-Diphosphane 34a-d	179
6.3	Charakterisierung der Mesitylphosphan-substituierten Ferrocene	180
6.3.1	NMR-spektroskopische Charakterisierung von 34a-d	181
6.3.2	Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von 34d	188
6.4	Katalytische Untersuchungen zur Heck-Reaktion.....	189
6.4.1	Umsetzung von Iodbenzol mit <i>t</i> -Butylacrylat.....	189
6.4.2	Umsetzung von Bromaromaten mit Acrylaten	192
7	Experimenteller Teil.....	198
7.1	Arbeitsmethoden.....	198
7.1.1	Arbeiten unter Inertgas	198
7.1.2	Absolutieren von Lösungsmitteln	198
7.1.3	Arbeiten bei tiefer Temperatur.....	198
7.1.4	Produktreinigung	199
7.2	Analytische Methoden	199
7.2.1	Elementaranalyse.....	199
7.2.2	Schmelzpunkte	199
7.2.3	FT-IR-Spektroskopie	199
7.2.4	NMR-Spektroskopie.....	200
7.2.5	Einkristall-Röntgenstrukturanalyse	201
7.3	Verwendete und dargestellte Ausgangsverbindungen	202
7.3.1	(Diethylamino)dichlorphosphan.....	202
7.3.2	Chlordi(2-furyl)phosphan	203
7.3.3	Chlordi(2-(5-methylfuryl)phosphan	204
7.3.4	Chlordi(<i>o</i> -tolyl)phosphan.....	205

7.3.5	Chlordi(2-mesityl)phosphan	205
7.3.6	Chlordicyclohexylphosphan	206
7.3.7	Chlordi(<i>t</i> -butyl)phosphan.....	207
7.3.8	Chlorphenyl(4-bromphenyl)phosphan.....	207
7.4	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der 1-Brom-1'-phosphanyl-ferrocene 1a-d (AAV 1).....	209
7.4.1	1-Brom-1'-di(2-(5-methylfuryl)phosphanyl)ferrocen (1a).....	209
7.4.2	1-Brom-1'-diphenylphosphanylferrocen (1b).....	210
7.4.3	1-Brom-1'-dicyclohexylphosphanylferrocen (1c).....	210
7.4.4	1-Brom-1'-di(2-mesityl)phosphanylferrocen (1d).....	211
7.5	Synthese der Carbosilan-Ferrocenylphosphate 3a-c/4a-c	212
7.5.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der zweifach-substituierten Carbosilan-Ferrocenylphosphate 3a-c (AAV 2a).....	212
7.5.1.1	Synthese des Carbosilan-Methylfurylphosphans 3a	212
7.5.1.2	Synthese des Carbosilan-Phenylphosphans 3b	213
7.5.1.3	Synthese des Carbosilan-Cyclohexylphosphans 3c	214
7.5.2	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der vierfach-substituierten Carbosilan-Ferrocenylphosphate 4a-c (AAV 2b).....	215
7.5.2.1	Synthese des Carbosilan-Methylfurylphosphans 4a	215
7.5.2.2	Synthese des Carbosilan-Phenylphosphans 4b	216
7.5.2.3	Synthese des Carbosilan-Cyclohexylphosphans 4c	217
7.6	Synthese der Carbosilan-Ferrocenylphosphan-Sulfide 5a-c/6a-c	218
7.6.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der zweifach-substituierten Carbosilan-Ferrocenylphosphan-Sulfide 5a-c (AAV 3a)	218
7.6.1.1	Synthese des Carbosilan-Methylfurylphosphan-Sulfids 5a	218
7.6.1.2	Synthese des Carbosilan-Phenylphosphan-Sulfids 5b	219
7.6.1.3	Synthese des Carbosilan-Cyclohexylphosphan-Sulfids 5c	220
7.6.2	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der vierfach-substituierten Carbosilan-Ferrocenylphosphan-Sulfide 6a-c (AAV 3b)	220
7.6.2.1	Synthese des Carbosilan-Methylfurylphosphan-Sulfids 6a	221
7.6.2.2	Synthese des Carbosilan-Phenylphosphan-Sulfids 6b	222
7.6.2.3	Synthese des Carbosilan-Cyclohexylphosphan-Sulfids 6c	223
7.7	Synthese der Ferrocenylphosphan-(<i>p</i> -Cymen)RuCl ₂ -Komplexe 7a-c/8a-c/8a-c	224
7.7.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der zweifach-	

	substituierten Carbosilan-Ferrocenylphosphan-(<i>p</i> -Cymen)RuCl ₂ -Komplexe 7a-c (AAV 4a).....	224
7.7.1.1	Synthese des Methylfurylphosphan-(<i>p</i> -Cymen)RuCl ₂ -Komplexes 7a	224
7.7.1.2	Synthese des Phenylphosphan-(<i>p</i> -Cymen)RuCl ₂ -Komplexes 7b	225
7.7.1.3	Synthese des Cyclohexylphosphan-(<i>p</i> -Cymen)RuCl ₂ -Komplexes 7c	226
7.7.2	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der vierfach-substituierten Carbosilan-Ferrocenylphosphan-(<i>p</i> -Cymen)RuCl ₂ -Komplexe 8a-c (AAV 4b)	227
7.7.2.1	Synthese des Methylfurylphosphan-(<i>p</i> -Cymen)RuCl ₂ -Komplexes 8a	227
7.7.2.2	Synthese des Phenylphosphan-(<i>p</i> -Cymen)RuCl ₂ -Komplexes 8b	228
7.7.2.3	Synthese des Cyclohexylphosphan-(<i>p</i> -Cymen)RuCl ₂ -Komplexes 8c	229
7.7.3	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der monomeren Ferrocenylphosphan-(<i>p</i> -Cymen)RuCl ₂ -Komplexe 9a-c (AAV 4c)	230
7.7.3.1	Synthese des Methylfurylphosphan-(<i>p</i> -Cymen)RuCl ₂ -Komplexes 9a	231
7.7.3.2	Synthese des Phenylphosphan-(<i>p</i> -Cymen)RuCl ₂ -Komplexes 9b	232
7.7.3.3	Synthese des Cyclohexylphosphan-(<i>p</i> -Cymen)RuCl ₂ -Komplexes 9c	233
7.8	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Ferrocenylphosphan-Selenide 10a-c (AAV 5).....	234
7.8.1	Synthese von FcP(Se)(2-(5-MeFur)) ₂ (10a)	234
7.8.2	Synthese von FcP(Se)Ph ₂ (10b)	235
7.8.3	Synthese von FcP(Se)Cy ₂ (10c)	235
7.9	Synthese der funktionalisierten Ferrocenyl-Diphosphane 12 - 27	236
7.9.1	Synthese des Brom-substituierten dppfs 12	236
7.9.1.1	Synthese von 12 ausgehend von Phenylphospha-[1]Ferrocenophan	236
7.9.1.2	Synthese von 12 ausgehend von 1,1'-Dibromferrocen	237
7.9.2	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Derivatisierung der funktionellen Gruppe ausgehend von 12 (AAV 6).....	239
7.9.2.1	Darstellung des Thioethers 13	239
7.9.2.2	Darstellung des Triphosphans 14	240
7.9.2.3	Darstellung des Aldehyden 15	241
7.9.2.4	Darstellung des <i>n</i> -Butylesters 16	243
7.9.2.5	Darstellung der Carbonsäure 17	244
7.9.3	Darstellung funktionalisierter Ferrocenyl-Diphosphane durch Ringöffnung mit substituierten Brombenzolen.....	245

7.9.3.1	Darstellung des CF ₃ -substituierten DPPFs 18	245
7.9.3.2	Darstellung des Methylethers 19	247
7.9.3.3	Darstellung des primären Amins 20	248
7.9.3.4	Darstellung des Brombiphenyls 21	250
7.9.4	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von mit unterschiedlichen 1-Phosphangruppen substituierten Diphosphanen des Typs 12 (AAV 7) ..	251
7.9.4.1	Darstellung des Furylphosphans 22	252
7.9.4.2	Darstellung des Methylfurylphosphans 23	253
7.9.4.3	Darstellung des <i>o</i> -Tolylphosphans 24	254
7.9.4.4	Darstellung des Mesitylphosphans 25	256
7.9.4.5	Darstellung des Cyclohexylphosphans 26	257
7.9.4.6	Darstellung des <i>t</i> -Butylphosphans 27	258
7.10	Synthese der Carbosilan-Ferrocenyl-Diphosphate 28a-e/29a-e	259
7.10.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der zweifach- substituierten Carbosilan-Ferrocenylphosphate 28a-e (AAV 8a)	259
7.10.1.1	Synthese des Carbosilan-Phenylphosphans 28a	260
7.10.1.2	Synthese des Carbosilan-Methylfurylphosphans 28b	261
7.10.1.3	Synthese des Carbosilan- <i>o</i> -Tolylphosphans 28c	262
7.10.1.4	Synthese des Carbosilan-Cyclohexylphosphans 28d	263
7.10.1.5	Synthese des Carbosilan- <i>t</i> -Butylphosphans 28e	265
7.10.2	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der vierfach- substituierten Carbosilan-Ferrocenylphosphate 29a-e (AAV 8b).....	266
7.10.2.1	Synthese des Carbosilan-Phenylphosphans 29a	267
7.10.2.2	Synthese des Carbosilan-Methylfurylphosphans 29b	268
7.10.2.3	Synthese des Carbosilan- <i>o</i> -Tolylphosphans 29c	269
7.10.2.4	Synthese des Carbosilan-Cyclohexylphosphans 29d	271
7.10.2.5	Synthese des Carbosilan- <i>t</i> -Butylphosphans 29e	272
7.11	Synthese der Diphosphan-PdCl ₂ -Komplexe 30a-e/31a-e/32b-e	274
7.11.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der zweifach-substituierten Carbosilan-Ferrocenylphosphan-PdCl ₂ -Komplexe 30a-e (AAV 9a).....	274
7.11.1.1	Synthese des Carbosilan-Phenylphosphan-PdCl ₂ -Komplexes 30a	274
7.11.1.2	Synthese des Carbosilan-Methylfurylphosphan-PdCl ₂ -Komplexes 30b	275
7.11.1.3	Synthese des Carbosilan- <i>o</i> -Tolylphosphan-PdCl ₂ -Komplexes 30c	276
7.11.1.4	Synthese des Carbosilan-Cyclohexylphosphan-PdCl ₂ -Komplexes 30d	277

7.11.1.5	Synthese des Carbosilan- <i>t</i> -Butylphosphan-PdCl ₂ -Komplexes 30e	278
7.11.2	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der vierfach-substituierten Carbosilan-Ferrocenylphosphan-PdCl ₂ -Komplexe 31a-e (AAV 9b).....	279
7.11.2.1	Synthese des Carbosilan-Phenylphosphan-PdCl ₂ -Komplexes 31a	280
7.11.2.2	Synthese des Carbosilan-Methylfurylphosphan-PdCl ₂ -Komplexes 31b	281
7.11.2.3	Synthese des Carbosilan- <i>o</i> -Tolylphosphan-PdCl ₂ -Komplexes 31c	282
7.11.2.4	Synthese des Carbosilan-Cyclohexylphosphan-PdCl ₂ -Komplexes 31d	283
7.11.2.5	Synthese des Carbosilan- <i>t</i> -Butylphosphan-PdCl ₂ -Komplexes 31e	285
7.11.3	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der monomeren Ferrocenylphosphan-PdCl ₂ -Komplexe 32b-e (AAV 9c).....	286
7.11.3.1	Synthese von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{P}(\text{MeFur})_2)\text{PdCl}_2]$ (32b).....	286
7.11.3.2	Synthese von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{P}(\textit{o}\text{-Tol})_2)\text{PdCl}_2]$ (32c).....	287
7.11.3.3	Synthese von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PCy}_2)\text{PdCl}_2]$ (32d)	288
7.11.3.4	Synthese von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{P}(\textit{t}\text{-Bu})_2)\text{PdCl}_2]$ (32e).....	289
7.12	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Mesityl-substituierten Ferrocenyl-Diphosphane 34a-d (AAV 10)	290
7.12.1	Darstellung des Methylfurylphosphans 34a	290
7.12.2	Darstellung des Phenylphosphans 34b	291
7.12.3	Darstellung des Cyclohexylphosphans 34c	292
7.12.4	Darstellung des <i>t</i> -Butylphosphans 34d	293
7.13	Durchführung der Katalyseexperimente	294
7.13.1	Ruthenium-vermittelte Oxopropylester-Synthese von Benzoesäure mit Propargylalkohol ((Prä)Katalysatoren 7a-c/8a-c/9a-c).....	294
7.13.2	Palladium-vermittelte Heck-Kreuzkupplung von Iodobenzol mit <i>t</i> -Butylacrylat ((Prä)Katalysatoren 30a-e/31a-e/32a-e)	294
7.13.3	Palladium-vermittelte Heck-Kreuzkupplung von Halogenaromaten mit Butylacrylaten ((Prä)Katalysatoren 34a-d)	295
7.14	Kristallographische Daten	297
8	Zusammenfassung	302
9	Literaturverzeichnis	310
Anhang	317

0. Abkürzungsverzeichnis

+I/-I-Effekt	positiver/negativer induktiver Effekt
AAV	Allgemeine Arbeitsvorschrift
Abb.	Abbildung
Ac	Acetyl
AcO	Acetat
ALOX	Aluminiumoxid
Ar	Aryl
BMIM	1-Butyl-3-methylimidazolium
BOC	<i>tert</i> -Butyloxycarbonyl
Bu	Butyl
CBZ	Benzyloxycarbonyl
cod	Z,Z-Cycloocta-1,5-dien
Cp	Cyclopentadienyl
Cy	Cyclohexyl
DCC	N,N-Dicyclohexylcarbodiimid
d(<i>i</i> -pr)pf	1,1'-Bis(di(<i>i</i> -propyl)phosphanyl)ferrocen
DMF	N,N-Dimethylformamid
dppf	1,1'-Bis(diphenylphosphanyl)ferrocen
d(<i>t</i> -bu)pf	1,1'-Bis(di(<i>t</i> -butyl)phosphanyl)ferrocen
Eq.	Äquivalent
Et	Ethyl
<i>et al.</i>	und Mitarbeiter
Fc	Ferrocenyl
Fur	(2-)Furyl
h	Stunde
hdpf	1'-Diphenylphosphanylferrocen-1-carbonsäure
<i>i</i>	<i>ipso</i>
Kat	Katalysator
<i>m</i>	meta
MCM-41	<u>M</u> obil <u>C</u> omposition of <u>M</u> atter No. <u>41</u>
Me	Methyl
MeCN	Acetonitril

Abkürzungsverzeichnis

MeFur	5-(2-Methylfuryl)
Mes	Mesityl (2,4,6-Trimethylphenyl)
min	Minute
<i>o</i>	<i>ortho</i>
<i>p</i>	<i>para</i>
Ph	Phenyl
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Trimethylsilyl
TMEDA	N,N,N,N-Tetramethylethyldiamin
TOF	Turnover Frequency (Umsatzfrequenz, [mol Produkt / (mol Katalysator x h)])
Tol	Tolyl
TON	Turnover Number (Umsatzzahl, [mol Produkt / mol Katalysator])
EA	Elementaranalyse
ber.	berechnet
gef.	gefunden
MP	Schmelzpunkt (Melting Point)
Zers.	Zersetzung
FT-IR	Fourier-Transformations-Infrarot (Spektroskopie)
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl / cm^{-1}
ν	Valenzschwingung
δ	Deformationsschwingung
γ	Gerüstschwingung
s	starke Intensität
m	mittlere Intensität
w	schwache Intensität
br.	verbreitert
NMR	Kernresonanzspektroskopie (Nuclear Magnetic Resonance)
CDCl_3	Deutero-Chloroform
C_6D_6	Deutero-Benzol
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer

<i>gs</i> -COSY	<i>gradient selected</i> Correlation Spectroscopy
<i>gs</i> -HSQC	<i>gradient selected</i> Heteronuclear Single Quantum Coherence
<i>gs</i> -HMBC	<i>gradient selected</i> Heteronuclear Multiple Bond Coherence
δ	Chemische Verschiebung
s	Singulett
d	Duplett
t	Triplett
q	Quartett
sept	Septett
m	Multiplett
kB	komplexer (Signal-)Bereich, zwei oder mehr sich überlagernde Signale
br.	verbreitert
ho	höherer Ordnung
na.	nicht (vollständig) aufgelöst
v	virtuell (Pseudo-)
<i>J</i>	Kopplungskonstante / Hz
ppm	parts per million

1. Einleitung und Ziele der Arbeit

Die Katalyse ist der Schlüssel für chemische Stoffumwandlungen. Die meisten industriellen Synthesen und fast alle biologischen Reaktionen benötigen Katalysatoren. Der Begriff „Katalyse“ wurde 1836 durch Berzelius eingeführt.^[1] Eine auch heute noch zutreffende Definition geht auf Ostwald (1895) zurück:

„Ein Katalysator ist ein Stoff, der die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion erhöht, ohne dabei selbst verbraucht zu werden und ohne die endgültige Lage des thermodynamischen Gleichgewichts dieser Reaktion zu ändern.“^[1]

Ein Katalysator setzt die Aktivierungsenergie einer thermodynamisch möglichen Umsetzung herab, geht unverändert aus der Reaktion hervor und ist dadurch in der Lage, mehrere Reaktionszyklen durchzuführen.^[1]

Katalysatoren lassen sich nach vielfältigen Gesichtspunkten einteilen. Eine mögliche Einteilung kann hinsichtlich ihres Vorliegens im Reaktionsmedium erfolgen (**Abb. 1.1**).

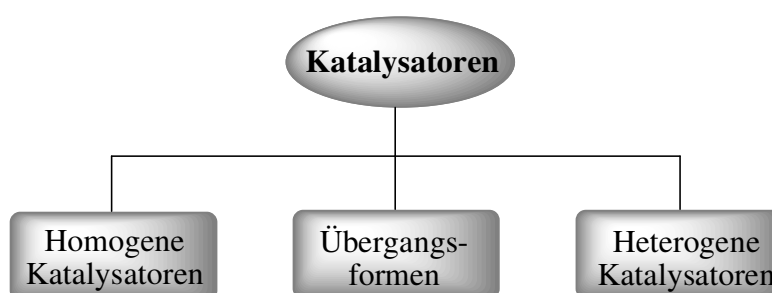


Abb. 1.1: Einteilung von Katalysatoren.

So ist in dieser Hinsicht zwischen Heterogenkatalysatoren einerseits und homogenen Systemen andererseits zu unterscheiden. In neuerer Zeit etabliert sich zudem ein Feld von Übergangsformen, zu dem etwa die Flüssig/Flüssig-Zweiphasenkatalyse unter Verwendung ionischer Flüssigkeiten^[2] sowie superkritischer Lösungen als Reaktionsmedium^[3] oder die Immobilisierung/Heterogenisierung von Homogenkatalysatoren an geeigneten Trägermaterialien^[4] zu zählen sind.

Während bei heterogenen Verfahren Katalysator und Substrate in unterschiedlichen Phasen vorliegen (z.B. fest-flüssig oder fest-gasförmig) und Umsetzungen somit lediglich an den Oberflächenatomen erfolgen, existieren bei der homogenen Katalyse keine derartigen Phasengrenzen. Aufgrund der hieraus resultierenden vollständigen Dispersion im Reaktionsmedium zeigen homogene Katalysatoren generell eine - bezogen auf die eingesetzte Metallmenge -

höhere Aktivität. Die Reaktanden können sich den katalytisch aktiven Stellen aus jeder Richtung nähern, und die Reaktion an einem aktiven Zentrum führt nicht zur Blockierung der Nachbarstellen. Dies erlaubt üblicherweise niedrige Katalysatorkonzentration und mildere Reaktionsbedingungen als bei heterogen geführten Verfahren.^[1,5] Zudem lassen sich die Liganden- und Katalysatormoleküle individuell an die jeweils gewünschte synthetische Herausforderung anpassen, ein *fine tuning* ist in vielfältiger Weise möglich.^[1,5]

Die aufgeführten unbestreitbaren Vorteile dürfen jedoch nicht über die bedeutenden Nachteile der Homogenkatalyse hinwegtäuschen. Diese betreffen vor allem die Abtrennung des (Schwermetall-)Katalysators von den dargestellten Produkten, eine (insbesondere aus ökonomischen Gründen gewünschte) Katalysatorrückgewinnung sowie dessen weitere Verwendung ist häufig unmöglich.^[5]

Da die wesentliche Herausforderung der Synthesechemie des 21. Jahrhunderts zweifellos darin bestehen wird, etablierte Prozesse, Methoden und Umsetzungen effizienter, umweltfreundlicher und nachhaltiger zu gestalten, wurden zur Überwindung dieser Schwierigkeiten und damit zur Kombination der Vorteile heterogenkatalytischer Verfahren mit denen von *single site*-Katalysatoren vielfältige Konzepte entwickelt. Besonders elegant erscheint es dabei, individuelle Homogenkatalysatoren an lösliche (polymere bzw. dendritische) oder feste Träger zu binden.^[6] Diese verbleiben entweder in einer geeigneten Katalysatorphase (z.B. Wasser)^[7] oder können in einfacher Weise durch (Nano-)Filtration von den Produkten abgetrennt und erneut eingesetzt werden. Auf diese Weise könnten kürzere und/oder selektivere Synthesewege etabliert, mildere Reaktionsbedingungen realisiert und anfallende Abfallstoffe minimiert werden.

Eine notwendige Voraussetzung hierfür ist naturgemäß das Vorhandensein geeigneter immobilisierbarer Katalysatormoleküle, welche idealerweise vielfältig modifizierbar sein sollten und fest an unterschiedliche Trägermaterialien angebunden werden können.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollten darum Studien zur Modifizierung und Immobilisierung mono- und bidentater Ferrocenylphosphane an Carbosilan-Grundgerüsten durchgeführt werden.

Erstere sollten anschließend in die entsprechenden (*p*-Cymen)RuCl₂-Komplexe überführt und als (Prä)Katalysatoren für die Ruthenium-katalysierte Oxopropylester-Synthese eingesetzt werden. Ziele dieser Untersuchungen würden in der Ermittlung sowohl des Einflusses unterschiedlicher Ferrocenylphosphan-Liganden als auch des Effekts der Immobilisierung auf die katalytische Umsetzung bestehen (**Kapitel 2 und 3**).

Daneben galt es, eine neuartige Klasse zweizähliger chelatisierender (Prä)Katalysatormoleküle, welche möglichst vielfältig variierbar sein sollte und zudem einfach an unterschiedliche Trägermaterialien angebunden werden kann, zu erschließen. Hierzu kamen funktionalisierte Diphosphane des dppf-Typs (dppf: 1,1'-Bis(diphenylphosphanyl)ferrocen) in Frage, diese sollten dargestellt und ihre Identität zweifellos belegt werden (**Kapitel 4**).

Wie die monodentaten Ferrocenyldiphosphane sollten auch diese an Carbosilan-Grundgerüste angebunden und, nach Überführung in die entsprechenden PdCl_2 -Komplexe, als (Prä)Katalysatoren für die Palladium-katalysierte Heck-Reaktion verwendet werden. Auch hierbei sollte sowohl der Effekt der Immobilisierung als auch der Einfluss der unterschiedlichen Phosphanliganden ermittelt werden (**Kapitel 5**).

Abschließend sollten Untersuchungen zur Verwendung Mesitylphosphan-substituierter Ferrocenyldiphosphane als Liganden in der Heck-Reaktion mit dem Ziel der Bestimmung ihrer katalytischen Leistungsfähigkeit - insbesondere unter Variation von Reaktionstemperaturen, Katalysatorkonzentrationen und Substraten - durchgeführt werden (**Kapitel 6**).

2. Synthese und Charakterisierung von Carbosilan-immobilisierten monodentaten Ferrocenylphosphanen

2.1 Einleitung und Zielsetzung

Während über rein organische immobilisierte Phosphan- und Diphosphan-Moleküle in der Literatur bereits häufiger berichtet wurde,^[8] existieren nur wenige Beispiele für an lösliche oder unlösliche Trägermaterialien angebundene metallorganische Phosphane. Daher kommt den von Togni *et al.* vorgestellten, mit bis zu 24 Ferrocenyl-Diphosphanen des *Josiphos*-Typs terminierten metallodendritischen Verbindungen eine besondere Bedeutung zu (Abb. 2.1).^[9]

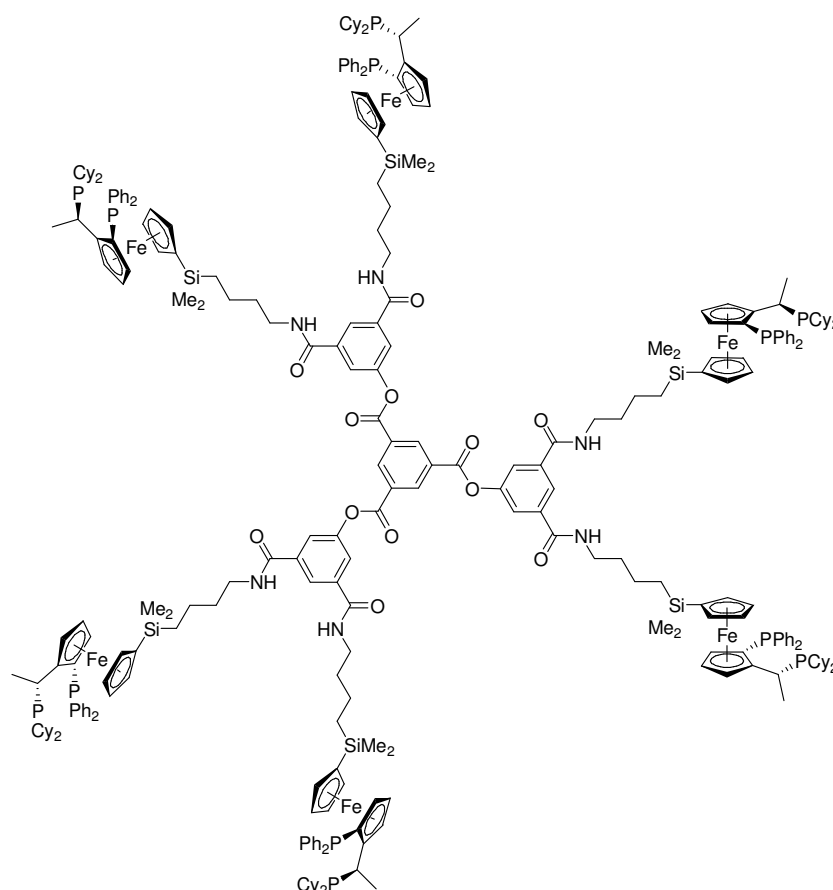


Abb. 2.1: Beispiel für ein *Josiphos*-terminiertes Dendrimer nach Togni *et al.*^[9]

Auch in der eigenen Arbeitsgruppe konnten bereits Ferrocenyldiphenylphosphan-terminierte dendritische Strukturen zugänglich gemacht werden. Besondere Erwähnung verdienen hierbei die von B. Lühmann dargestellten Carbosiloxane,^[10] ein Beispiel hierfür ist in Abb. 2.2 gezeigt.

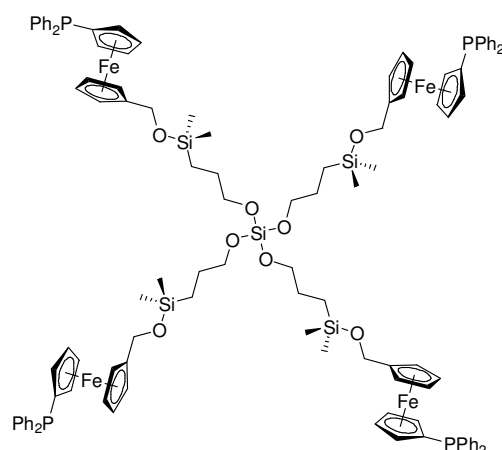


Abb. 2.2: Ferrocenylphosphan-terminiertes Carbosiloxan-Dendrimer nach Lang *et al.*^[10]

Ebenso wurden, teilweise in Kooperation mit der Gruppe um P. Stepnicka,^[11] Amidoamin-Strukturmodule *via* Peptidkupplung mit Ferrocenylphosphanen funktionalisiert (**Abb. 2.3**).

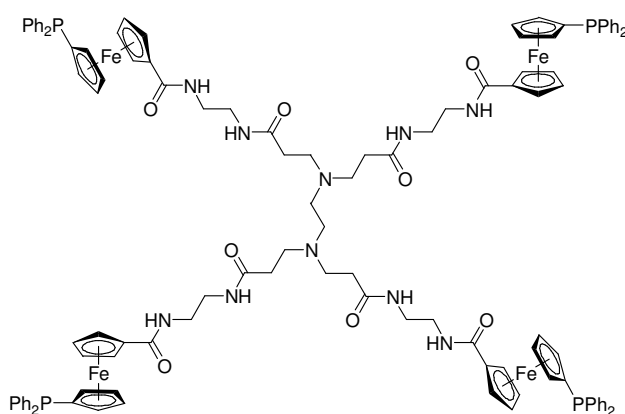


Abb. 2.3: Vierfach-Ferrocenylphosphan-terminiertes (Poly-)Amidoamin-Dendrimer nach Lang und Stepnicka.^[11]

Beide Beispiele illustrieren jedoch, dass die Anbindungen in der Regel über Heteroatom-Brückenbausteine wie Ester, Carbamate, Si-O-Einheiten oder Amide erfolgen - funktionelle Gruppen also, die nicht in jedem Fall ausreichende hydrolytische Stabilität gegenüber sauren bzw. basischen Medien aufweisen. Eine Zersetzung der Katalysatoren unter forcierenden Reaktionsbedingungen ist daher nicht auszuschließen.

Demgegenüber stehen Grundgerüste wie Carbosilane, die sich als inert selbst gegenüber starken Säuren und Basen erweisen und keinerlei Gruppen enthalten, welche in irgendeiner Form eine katalytische Umsetzung beeinflussen könnten.^[12]

Van Koten *et al.* wählten Carbosilan-Grundgerüste deshalb als Träger terminaler PR₂-Einheiten (R = Phenyl, Cyclohexyl)^[12] (**Abb. 2.4**).

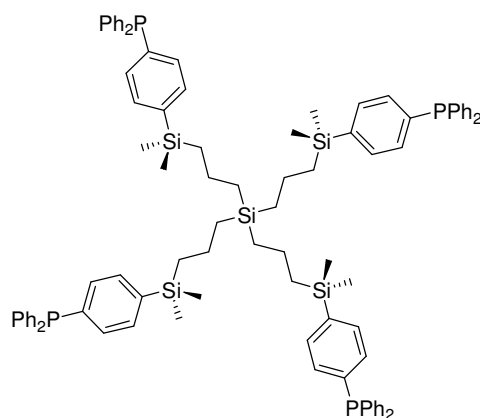


Abb. 2.4: Carbosilan-geträgertes Triphenylphosphan nach van Koten *et al.*^[12]

Als Brückeneinheit zwischen den Phosphor- und den Silicium-Atomen fungieren im vorgestellten Fall rein organische Einheiten, (metallorganische) Alternativen hierzu untersuchten die Autoren nicht.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollte darum zunächst evaluiert werden, ob in Analogie zu den Arbeiten von van Koten *et al.* entsprechende Phosphate mit „Ferrocenylbrücken“ zugänglich sind. Da Ferrocen einerseits sehr stabil ist und andererseits als elektronenreiches aromatisches System aufgefasst werden kann, sollte es sich bei den entsprechenden Carbosilan-Phosphaten um höchst stabile Moleküle mit hervorragenden Donoreigenschaften handeln. Zudem könnten modulare Synthesestrategien angewendet werden, die eine vielfältige Variation der Phosphangruppen und somit eine weit reichende Anpassung an mögliche katalytische Anforderungen möglich machen würde.

2.2 Darstellung der Carbosilan-Ferrocenylphosphate

Die Darstellung der Carbosilan-Phenylphosphate nach van Koten *et al.* erfolgte ausgehend von geeigneten terminalen Chlorsilanen anhand eines zweistufigen Syntheseprotokolls (**Abb. 2.5**).

Hierzu wurde das Chlorsilan zunächst mit 1.5 Eq. *p*-Bromphenyllithium pro Chloridsubstituent in Diethylether zur Reaktion gebracht und das dadurch zugängliche Bromphenylterminierte Carbosilan im Anschluss mittels *n*-Butyllithium perlithiiert. Die metallierte Spezies wurde dann mit dem gewünschten Chlorphosphan (ClPPh₂ oder ClPCy₂) zur Reaktion gebracht. Nach anschließender säulenchromatographische Reinigung konnten die Carbosilan-Phenylphosphate in guten Ausbeuten erhalten werden.^[12]

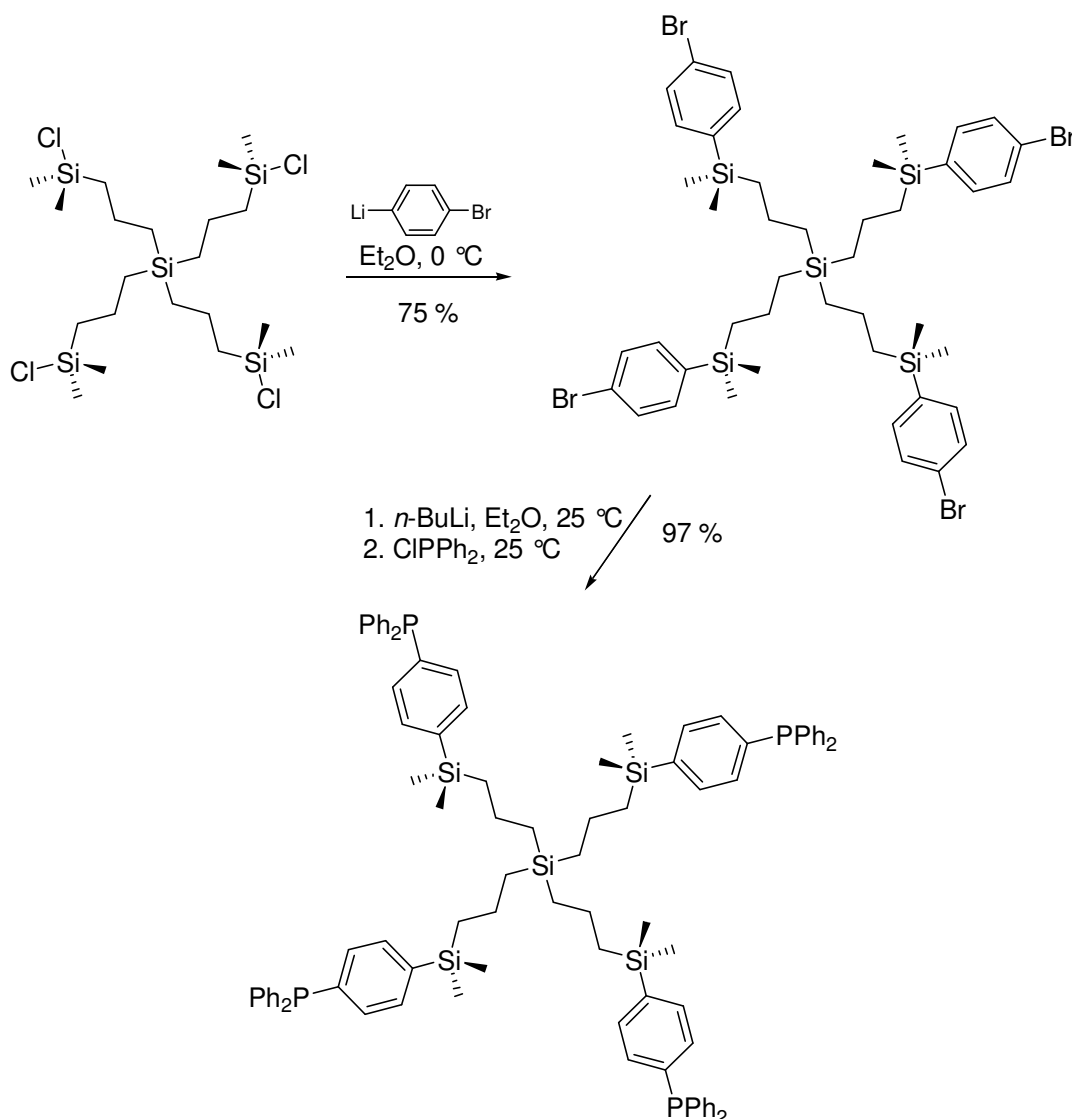


Abb. 2.5: Darstellung eines Carbosilan-Phenylphosphans nach van Koten *et al.*^[12]

2.2.1 Syntheseplanung

Die sehr divergent ausgelegte Synthesestrategie von van Koten *et al.*^[12] schien für die Darstellung von Carbosilan-Ferrocenylphosphanen in einigen Punkten nachteilig.

So müsste das verwendete 1,1'-Dibromferrocen notwendigerweise von sehr hoher Reinheit sein, selbst kleine Verunreinigungen von Monobromferrocen würden „tote“ Endgruppen liefern, an denen im Weiteren keine Funktionalisierung mehr möglich ist. Ferner müsste die Monolithiierung von Dibromferrocen mit höchster Selektivität erfolgen, da das ansonsten vorhandene Dilithioferrocen zu unerwünschten Nebenprodukten (beispielsweise der Verknüpfung zweier Carbosilanmoleküle) führt. Zudem erweisen sich Bromferrocene im Vergleich zu Brombenzolen hinsichtlich des Halogen-Metall-Austauschs mit n -Butyllithium als deutlich reaktionsträger, zur Erhöhung der Reaktivität der Organolithiumkomponente werden entspre-

chende Metallierungen darum in Tetrahydrofuran durchgeführt. Problematisch hierbei gestaltet sich jedoch, dass lithiierte Ferrocene in THF bei Temperaturen $> -40\text{ }^{\circ}\text{C}$ zur Zersetzung neigen.^[13]

Aus diesen Gründen wurde das Syntheseprotokoll von van Koten *et al.* in eine konvergentere Darstellungsmethodik abgewandelt (**Abb. 2.6**).

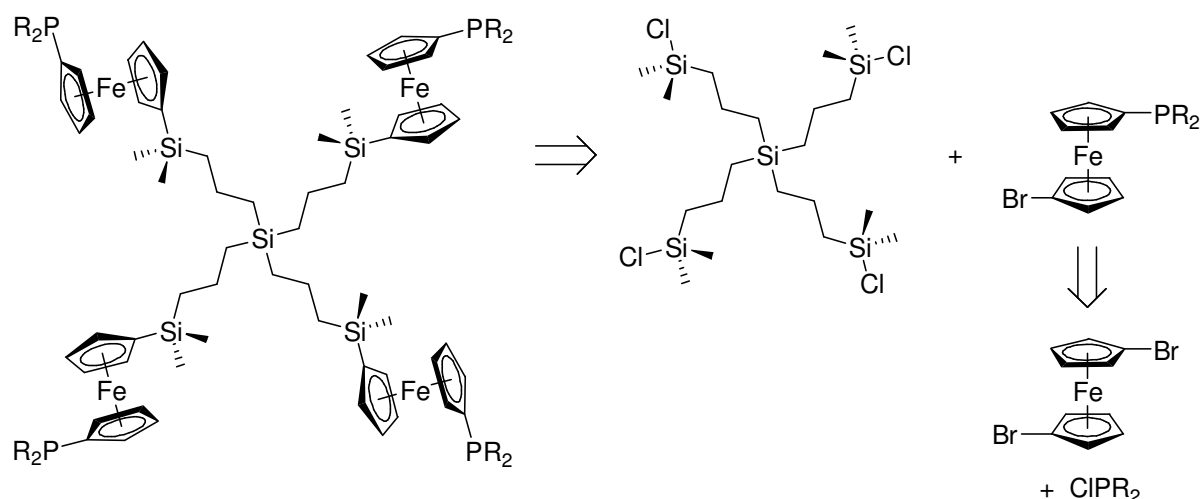


Abb. 2.6: Retrosynthese-Überlegungen zur Darstellung von Carbosilan-Ferrocenylphosphanen.

Retrosynthetisch betrachtet schien es sinnvoll, zunächst ausgehend von 1,1'-Dibromferrocen die 1-Brom-1'-phosphanylferrocene **1a-c** darzustellen, diese anschließend zu lithiieren und die entsprechenden Lithioferrocene mit geeigneten Chlorsilanen zur Reaktion zu bringen

2.2.2 Darstellung der 1-Brom-1'-phosphanylferrocene **1a-c**

Die 1-Brom-1'-phosphanylferrocene **1a-c** wurden ausgehend von 1,1'-Dibromferrocen in Anlehnung an das Syntheseprotokoll von Dong *et al.* dargestellt.^[14] Um die Monofunktionalisierung möglichst selektiv zu gestalten, wurde im Gegensatz zu Dong'schen Vorschrift bei deutlich tieferen Temperaturen ($-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ gegenüber $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$) lithiiert. Nach einer Stunde Rühren in der Kälte wurde die metallierte Verbindung dann durch Zugabe des jeweiligen Chlorphosphans in die gewünschten Metallocen-Spezies **1a-c** überführt (**Abb. 2.7**).

Als Phosphorkomponente wurden Chlordi-5-(2-methylfuryl)- (**1a**), Chlordiphenyl- (**1b**) und Chlordicyclohexylphosphan (**1c**) eingesetzt, die dadurch zugänglichen 1-Brom-1'-phosphanylferrocene **1a-c** sollten vergleichbare räumliche, aber deutlich unterschiedliche elektronische Eigenschaften aufweisen.

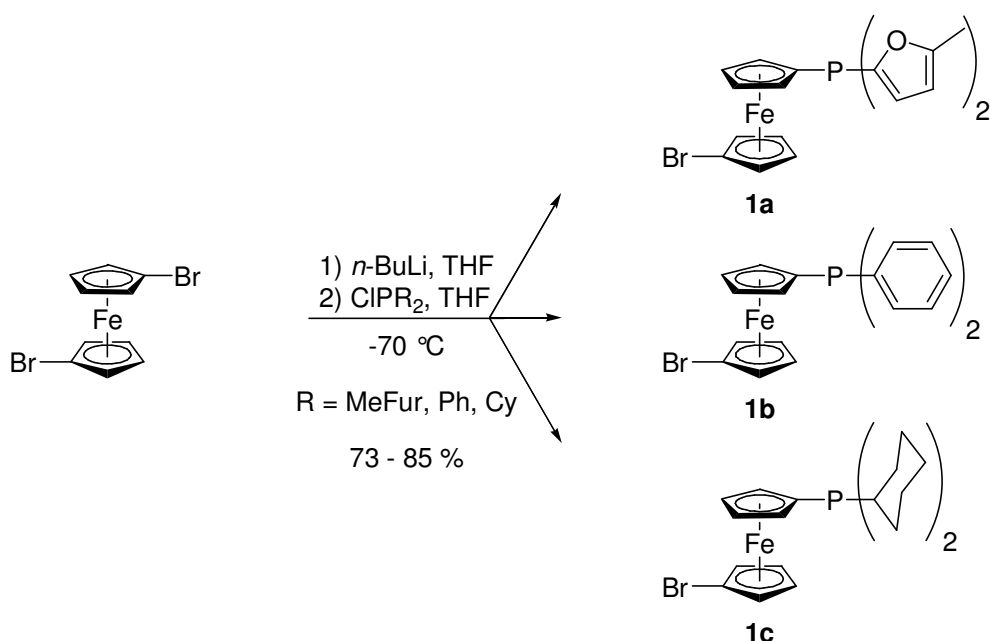


Abb. 2.7: Darstellung der 1-Brom-1'-phosphanylferrocene **1a-c**.

Furane als elektronenarme Aromaten würden die Elektronendichte am Phosphoratom verringern,^[15] während Cyclohexylsubstituenten einen ausgeprägten +I-Effekt ausüben. Das Phenylphosphan **1b** dürfte, elektronisch betrachtet, zwischen **1a** und **1c** liegen.

Die Menge des zum Halogen-Metall-Austausch verwendeten n -Butyllithiums wurde jeweils substöchiometrisch (0.95 Eq. bezogen auf Dibromferrocen) gewählt, da nicht umgesetztes Dibromferrocen säulenchromatographisch deutlich einfacher von den gewünschten Produkten abtrennbar ist als ggf. gebildetes Diphosphan. Dagegen wurden die Chlorphosphate hierzu jeweils im geringen Überschuss (1.00 Eq. bezogen auf FcBr_2) eingesetzt, um möglichst vollständige Umsetzungen zu erreichen. Obwohl der Halogen-Metall-Austausch im Allgemeinen schnell erfolgt, sollte die Lithiierungszeit nicht zu kurz gewählt werden, da ansonsten überschüssiges $n\text{-BuLi}$ mit den Chlorphosphanen zu Verbindungen des Typs $n\text{-BuPR}_2$ reagiert. Die Abtrennung dieser Nebenprodukte gestaltet sich bisweilen außerordentlich schwierig.

Prinzipiell gelang die säulenchromatographische Reinigung der Rohprodukte an Aluminiumoxid jedoch problemlos. Dazu wurde zunächst unumgesetztes Dibromferrocen mit n -Hexan entfernt, die gewünschten Produkte **1a-c** wurden anschließend mit n -Hexan/Diethylether-Mischungen eluiert und, bezogen auf die eingesetzte Stoffmenge an $n\text{-BuLi}$, in guten bis sehr guten Ausbeuten von 73 - 85 % als Feststoffe (**1a**: hellgelb, **1b**: orange, **1c** gelbbraun) zugänglich gemacht.

Zu den 1-Brom-1'-phosphanylferrocenen **1a-c** sei angemerkt, dass diese in Abhängigkeit der Reinheit des eingesetzten Dibromferrocens mitunter in Form von Mischungen neben gewis-

sen Anteilen der entsprechenden monosubstituierten Ferrocenylphosphane FcPR_2 **2a-c** vorliegen. Ursächlich hierfür war in allen Fällen die Anwesenheit von FcBr_2 im dargestellten FcBr_2 , welches sich prinzipiell auf dem Wege wiederholter Kristallisation entfernen lässt. Da hierbei mitunter jedoch herbe Verluste an gewünschtem Produkt zu verzeichnen waren, wurde auf eine Optimierung der Reinheit des FcBr_2 in der Regel verzichtet. Diese erwies sich für die vorgesehenen Zwecke ohnehin als nicht erforderlich, da **2a-c** keine der durchgeführten Umsetzungen störten und im Anschluss daran stets gut und vollständig von den Carbosilan-Ferrocenylphosphanen **3a-c/4a-c** abgetrennt werden konnten. Anteile an **2a-c** in den 1-Brom-1'-phosphanylferrocenen **1a-c**, welche im Weiteren lithiiert und die entsprechenden metallierten Spezies mit geeigneten Chlorsilanen zu Reaktion gebracht werden sollten, wurden bei der Bestimmung der zur hierfür erforderlichen Stoffmengen an *n*-Butyllithium in allen Fällen berücksichtigt.

2.2.3 Umsetzung der 1-Brom-1'-phosphanylferrocene **1a-c** mit Chlorsilanen

Zur Lithiierung ihres Bromatoms wurden **1a-c** in Tetrahydrofuran gelöst und bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$ mit einer substöchiometrischen Menge *n*-Butyllithium (0.9 Eq. bezogen auf die Bromsubstituenten von **1a-c**) versetzt. Ein Überschuss an *n*-BuLi muss dabei in jedem Fall vermieden werden, da dieser ansonsten mit den Chlorsilanen reagiert und zu schwer trennbaren Produktmischungen führt. Nachdem der Halogen-Metall-Austausch vollständig abgeschlossen war (eine Stunde Rühren bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$), wurden die Chlorsilane in der Kälte zugetropft.

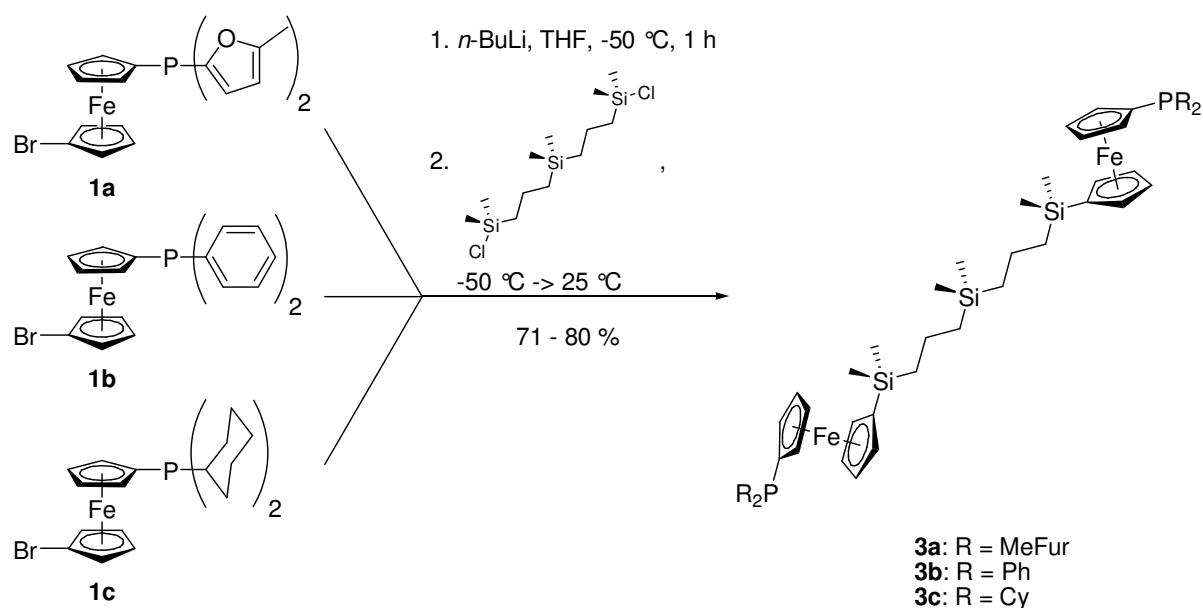


Abb. 2.8: Darstellung der zweifach-substituierten Moleküle **3a-c**.

Als Carbosilan-Grundgerüste wurde hierbei auf $\text{Me}_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Cl})_2$ (**3a-c**) respektive $\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Cl})_4$ (**4a-c**) zurückgegriffen, wobei ersteres zweifach-substituierte Strukturen liefert (**Abb. 2.8**), während letzteres „tetramere“ Moleküle zugänglich macht (**Abb. 2.9**).

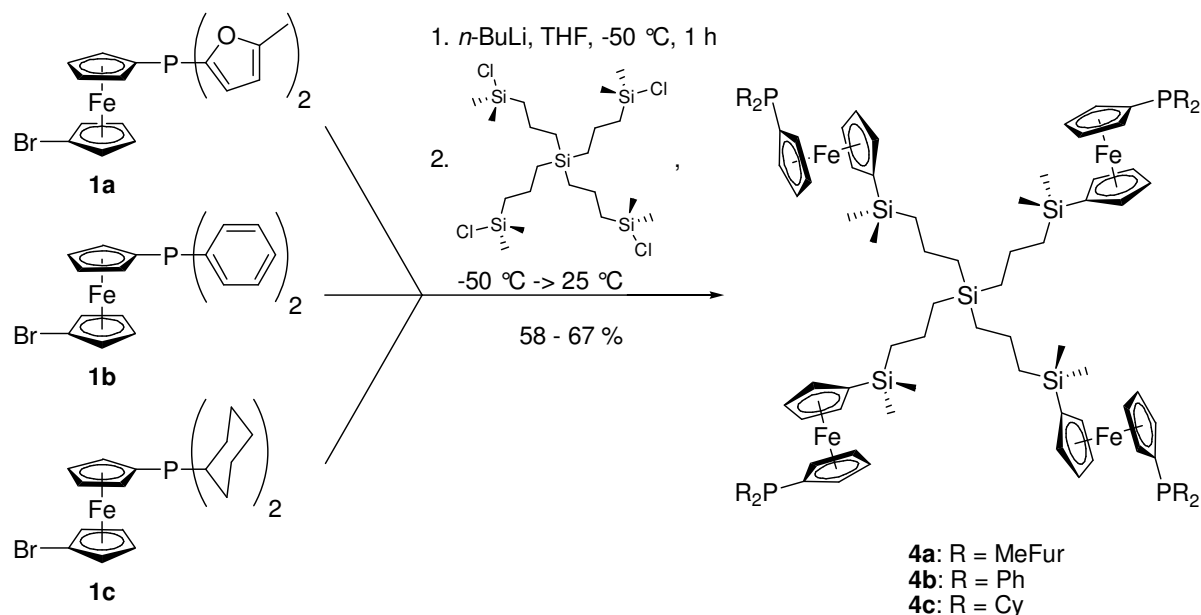


Abb. 2.9: Darstellung der vierfach-substituierten Moleküle **4a-c**.

Um möglichst vollständige Umsetzungen zu gewährleisten, wurden die Chlorsilan im deutlichen Unterschuss eingesetzt. Als Verhältnis von lithierter Spezies zu Chlorsubstituent wurde jeweils 1.25:1 gewählt, d.h. 2.5 Eq. LiFcPR_2 im Fall von $\text{Me}_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Cl})_2$ und 5.0 Eq. LiFcPR_2 bei $\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Cl})_4$.

Nach Zugabe der Chlorsilane wurden die Ansätze auf 25 °C erwärmt und eine Stunde gerührt. Anschließend wurden die Reaktionen durch Zugabe von Aluminiumoxid abgebrochen und die erhaltenen Suspensionen im Ölpumpenvakuum eingengt. Der Vorteil hierbei ist in der effektiven Adsorption noch vorhandener Chlorsilan-Endgruppen am Säulenmaterial zu sehen:

Unvollständig umgesetzte Carbosilan-Moleküle blieben während der säulenchromatographischen Trennung am ALOX adsorbiert, wodurch die Produktreinigung deutlich erleichtert werden konnte. Daher mussten in jedem Fall lediglich die unumgesetzten 1-Brom-1'-phosphanylferrocene **1a-c** sowie die jeweiligen Hydrolyseprodukte FcPR_2 (**2a-c**) abgetrennt werden.

Die gewünschten Carbosilan-Ferrocenylphosphate **3a-c/4a-c** wurden anschließend durch Zugabe von Diethylether eluiert und in Form gelber/gelboranger, klebriger und sehr zäh viskoser Öle erhalten. Die jeweils auf das Chlorsilan bezogenen Ausbeuten betragen gute 71 bis 80 % für **3a-c** sowie moderate 58 bis 67 % für **4a-c**.

2.2.4 Darstellung der Phosphan-Sulfide 5a-c/6a-c

Nachdem Identität und Reinheit der Ferrocenylphosphane **3a-c/4a-c** NMR-spektroskopisch festgestellt werden konnten (siehe **2.3**), wurden die Verbindungen zu Metallkomplexen umgesetzt (**Kapitel 3**) bzw., angelehnt an die Vorgehensweise von van Koten *et al.*,^[12] in die entsprechenden Phosphor(V)-Spezies **5a-c/6a-c** überführt (**Abb. 2.10** und **2.11**).

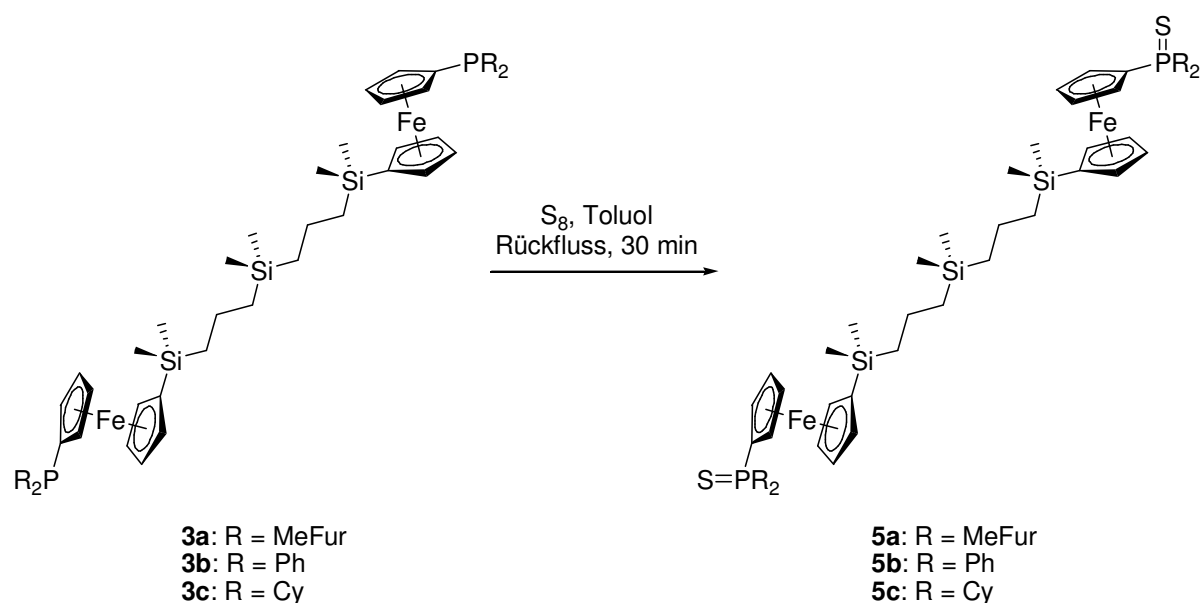


Abb. 2.10: Darstellung der Phosphan-Sulfide **5a-c**.

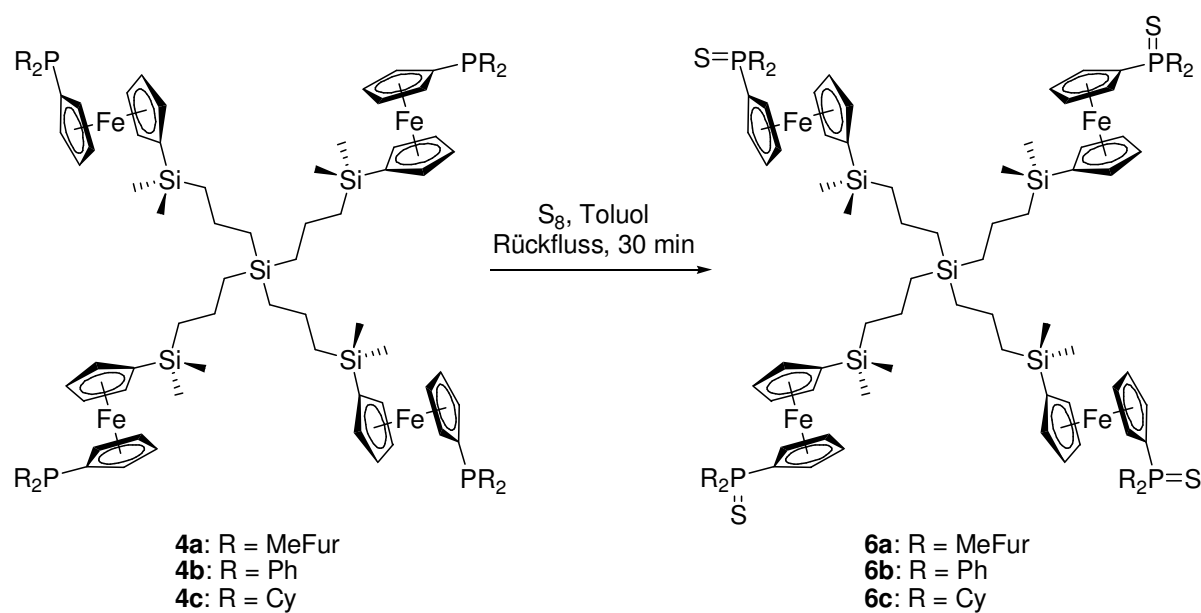


Abb. 2.11: Darstellung der Phosphan-Sulfide **6a-c**.

Um ungewollte Oxidationen der Phosphor(III)-Zentren bei weiteren Charakterisierungsschritten (MALDI-TOF MS und Elementaranalyse) zu verhindern, entschieden sich van Koten *et al.* für die vollständige Oxidation ihrer Carbosilan-Phenylphosphate (**Abb. 2.5**) mit wässriger Wasserstoffperoxid-Lösung.

Da auf diesem Wege zusätzliche Reinigungsschritte erforderlich sind, wurde im vorliegenden Fall auf die bequemere Überführung der Carbosilan-Ferrocenylphosphate **3a-c/4a-c** in die entsprechenden Phosphan-Sulfide **5a-c/6a-c** zurückgegriffen. Hierzu wurden die in Toluol gelösten Verbindungen **3a-c/4a-c** mit einer auf die Phosphorzentren bezogenen äquimolaren Menge an elementarem Schwefel umgesetzt. Um eine vollständige Umsetzung der Phosphate zu gewährleisten, wurden die Reaktionslösungen jeweils für 30 Minuten zum Rückfluss erhitzt.

Die Umwandlungen der Verbindungen **3a-c/4a-c** in die Sulfide **5a-c/6a-c** verliefen in allen Fällen quantitativ, nach Entfernung des Lösungsmittels am Ölpumpenvakuum wurden **5a-c/6a-c** in analysenreiner Form als gelb-orange bis rot-orange, zäh viskose Öle erhalten.

2.3 Charakterisierung der neu dargestellten Verbindungen

Die Carbosilan-Ferrocenylphosphate **3a-c/4a-c** wurden umfangreich NMR-spektroskopisch untersucht. Die IR-spektroskopische und elementaranalytische Charakterisierung wurde mit den entsprechenden Phosphan-Sulfiden **5a-c/6a-c** durchgeführt, da sich insbesondere die Cyclohexylphosphate **3c/4c** als verhältnismäßig oxidationsempfindlich erwiesen hatten. Zusätzlich wurden von **5a-c/6a** ^1H -, ^{13}C -, ^{29}Si - und ^{31}P -NMR-Spektren aufgenommen.

Ohnehin kommt der NMR-spektroskopischen Untersuchung der Carbosilan-Ferrocenylphosphate eine besondere Bedeutung zu.

So sind sämtliche Verbindungen exzellent löslich und hoch symmetrisch, wodurch sich Aufnahme und Interpretation der entsprechenden NMR-Spektren relativ einfach gestaltet. Zudem enthalten **3a-c/4a-c** die NMR-aktiven Kerne Phosphor und Silicium, wodurch sich die Möglichkeit zusätzlicher NMR-spektroskopischer Charakterisierung bietet. Eventuell auftretende Nebenprodukte oder unvollständige Umsetzungen können insbesondere durch kombinierte Anwendung der möglichen NMR-Techniken einfach identifiziert werden.

Wäre etwa bei der Lithiierung von **1a-c** ein Überschuss an *n*-BuLi anwesend, so kommt es bei der Zugabe der Chlorsilane zur Bildung von Nebenprodukten, welche aus Symmetriegründen im ^{31}P -NMR-Spektrum lediglich ein Signal liefern und ggf. nicht erkannt werden (**Abb. 2.12**).

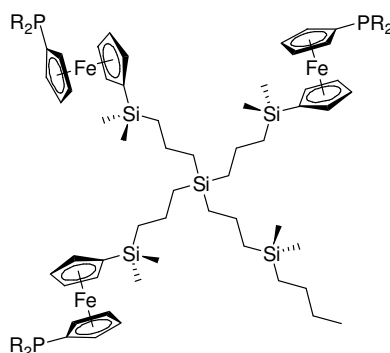


Abb. 2.12: Beispiel für ein mögliches Nebenprodukt im Zuge der Darstellung von **4a-c**.

Durch die Aufnahme von ^{29}Si -NMR-Spektren können entsprechende Verbindungen jedoch bereits anhand der beobachteten Signalanzahl (drei statt der zu erwartenden zwei) eindeutig identifiziert werden. Im Umkehrschluss könnte einem ^{29}Si -NMR-Spektrum nicht entnommen werden, ob die gewünschten Produkte noch mit den 1-Brom-1'-phosphanylferrocenen **1a-c** verunreinigt ist. Anhand von ^{31}P -NMR-Spektren ist dies jedoch klar ersichtlich.

2.3.1 NMR-spektroskopische Charakterisierung der Ferrocenylphosphane **3a-c/4a-c**

Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **3a-c/4a-c** weisen erwartungsgemäß jeweils ein Singulett für die zwei (**3**) bzw. vier (**4**) magnetisch äquivalenten Phosphoratome auf. Die Lage der Signale wird maßgeblich von den Substituenten am Phosphoratom beeinflusst und entspricht in jedem Fall der Erwartung,^[14,16] besonders auffällig ist dabei die durch die Methylfurylgruppen hervorgerufene signifikante Hochfeldverschiebung der Signale von **3a/4a**. Demgegenüber erscheinen die chemischen Verschiebungen unbeeinflusst vom Substitutionsgrad der entsprechenden Carbosilan-Ferrocenylphosphane (**Tabelle 2.1**).

Tabelle 2.1: ^{31}P -NMR-Verschiebungen der Ferrocenylphosphane **3a-c/4a-c**
(101.25 MHz, CDCl_3).

Verbindung	δ (ppm)	Verbindung	δ (ppm)
3a	-66.0	4a	-66.0
3b	-17.9	4b	-17.8
3c	-8.6	4c	-8.8

Die $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **3a-c/4a-c** weisen jeweils zwei Signale auf, welche im Fall von **3a-c** erwartungsgemäß im Intensitätsverhältnis 2:1 erscheinen, während für **4a-c** ein Verhältnis der Signalintensitäten von 4:1 beobachtet wird (siehe hierzu auch **Abb. 2.13**).

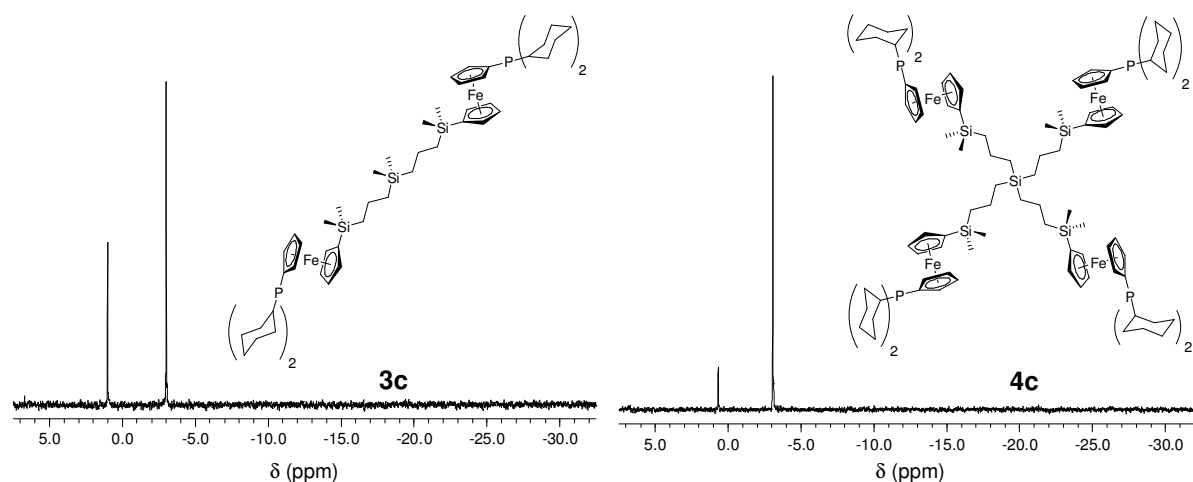


Abb. 2.13: $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Cyclohexylphosphate **3c/4c** (49.66 MHz, CDCl_3).

Der Intensitätsverteilung folgend wird das Signal bei tieferem Feld dem zentralen Siliciumatom zugeordnet, das zu höherem Feld verschoben wird von den terminalen Si-Atomen erzeugt. Die chemischen Verschiebungen letzterer werden weder durch den Substitutionsgrad der Carbosilan-Ferrocenylphosphate noch durch die Substituenten am Phosphoratom beeinflusst, sie können stets bei ca. -3 ppm beobachtet werden. Die Signallagen der internen Siliciumatome sind ebenfalls unabhängig von den Phosphanresten, weisen jedoch eine gewisse Abhängigkeit vom Verzweigungsmuster der Carbosilane auf. So liefern **3a-c** (zwei Methyl- und zwei Propylengruppen am internen Si-Atom) im Vergleich zu **4a-c** (vier Propyleneinheiten) ein um 0.4 ppm Tieffeld-verschobenes Signal (**Tabelle 2.2**).

Tabelle 2.2: $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Verschiebungen und Signalzuordnungen der Carbosilan-Ferrocenylphosphate **3a-c/4a-c** (i: intern, t: terminal).

Verbindung	δ (ppm)	Verbindung	δ (ppm)
3a	+1.1 (i); -3.0 (t)	4a	+0.7 (i); -3.1 (t)
3b	+1.2 (i); -2.9 (t)	4b	+0.7 (i); -3.1 (t)
3c	+1.0 (i); -3.0 (t)	4c	+0.7 (i); -3.1 (t)

Die ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der zweifach-substituierten Spezies **3a-c** unterscheiden sich jeweils nur geringfügig von denen der entsprechenden Carbosilan-Ferrocenylphosphate **4a-c**, erwartungsgemäß übt das Carbosilan-Grundgerüst keinen signifikanten Einfluss auf die ^1H - und ^{13}C -NMR-Verschiebungen der Ferrocenylphosphan-Substituenten aus (**Abb. 2.14**).

Zur zweifelsfreien Zuordnung der Signale wurden neben ^{13}C -DEPT-Techniken 2D-HH- g_s -COSY-, HSi- g_s -HMBC, HC- g_s -HSQC- und HC- g_s -HMBC-NMR-Spektren herangezogen.

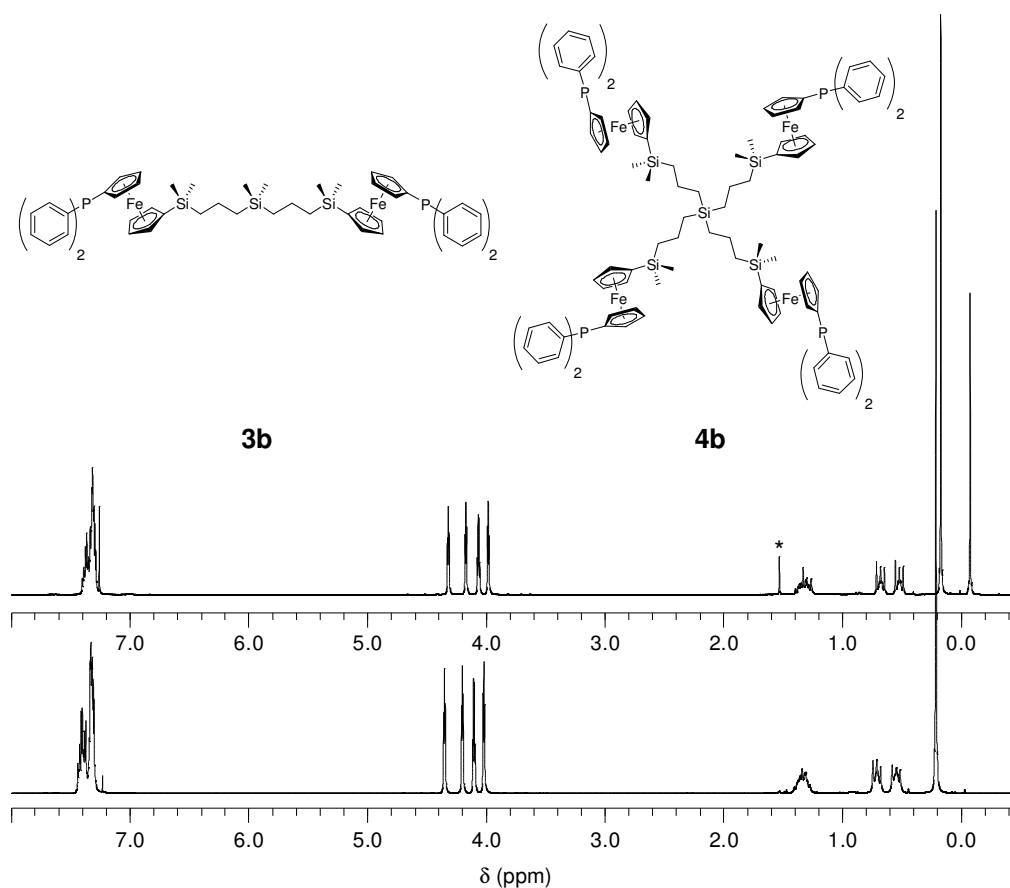


Abb. 2.14: Gegenüberstellung der ^1H -NMR-Spektren von **3b** (oben) und **4b** (unten) (250.13 MHz, CDCl_3); *) Wasser.

Alle ^1H -NMR-Spektren weisen neben charakteristisch zu tiefem Feld verschobenen Singulets für die Silicium-gebundenen Methylgruppen (zwei im Fall von **3a-c**, eines bei **4a-c**) das aus drei Multiplets bei ca. 0.5, 0.7 und 1.3 ppm bestehende, für Propyleneinheiten des Typs $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}'$ typische Signalmuster auf.

Während die Zuordnung der Si-Methyl-Signale bei **3a-c** in einfacher Art und Weise anhand von Signalintensitäten (6:12) erfolgen kann, gelingt die Aufklärung der $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}'$ -Gruppen durch Aufnahme von zweidimensionalen ^1H - ^{29}Si -*long range*-Korrelationsspektren (HSi-*gs*-HMBC). Exemplarisch ist dies für Verbindung **4b** in **Abb. 2.15** gezeigt.

Das innere Si-Atom weist dabei einen *cross peak* mit dem zu tieferem Feld verschobenen Multiplett der $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{Me})_2\text{C}_5\text{H}_4$ -Einheit auf und wird von einer $^2J_{\text{HSi}}$ -Kopplung zur „internen“ Methylengruppe hervorgerufen. Dagegen zeigen die äußeren Si-Atome zwei *cross peaks*: einen aufgrund der $^2J_{\text{HSi}}$ -Kopplung zur „terminalen“ CH_2 -Gruppe, den anderen wegen der $^3J_{\text{HSi}}$ -Kopplung zu den α -Protonen des Si-substituierten Cyclopentadienylrings. *Cross peaks* aufgrund von $^3J_{\text{HSi}}$ -Kopplungen zur „mittleren“ Methyleneinheit werden nicht beobachtet.

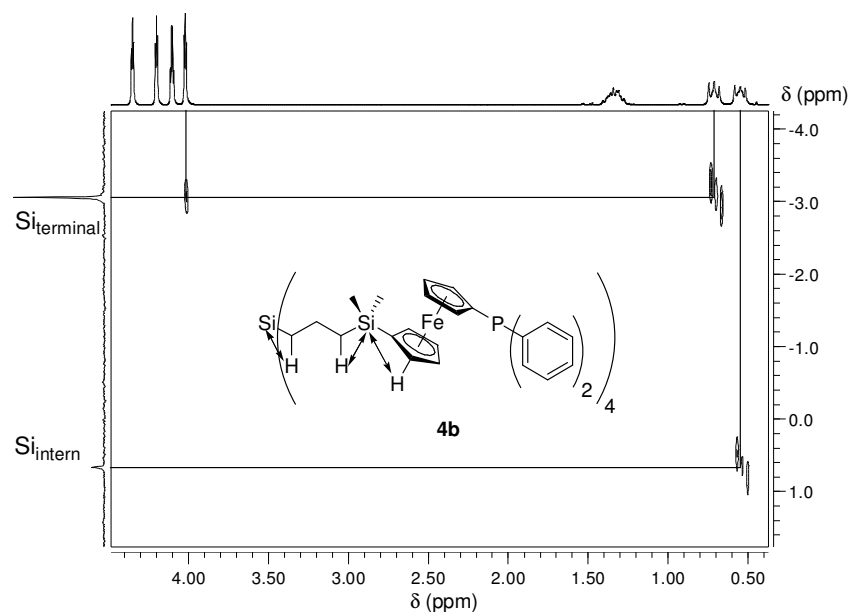


Abb. 2.15: Ausschnitt aus dem 2D-HSi-gs-HMBC-Spektrum von **4b**.

Die für **4b** gefundene Zuordnung erweist sich als unabhängig von den Substituenten am Phosphoratom und trifft für alle dargestellten Carbosilan-Ferrocenylphosphane zu.

Eine weitere Gemeinsamkeit der ^1H -NMR-Spektren von **3a-c** und **4a-c** ist die Anwesenheit eines für 1-X,1'-Y-disubstituierte Ferrocene ($X \neq Y$; X oder Y = P) typischen Signalsatzes mit drei virtuellen Triplets (*Pseudotriplets*) sowie einem virtuellen Quartett (Dublett-von-Pseudotriplets). Letzteres wird von den zum Phosphoratom α -ständigen Cyclopentadienyl-Protonen hervorgerufen, erfährt durch diese $^3J_{\text{HP}}$ -Kopplung seine zusätzliche Aufspaltung und lässt sich darum einfach zuordnen.

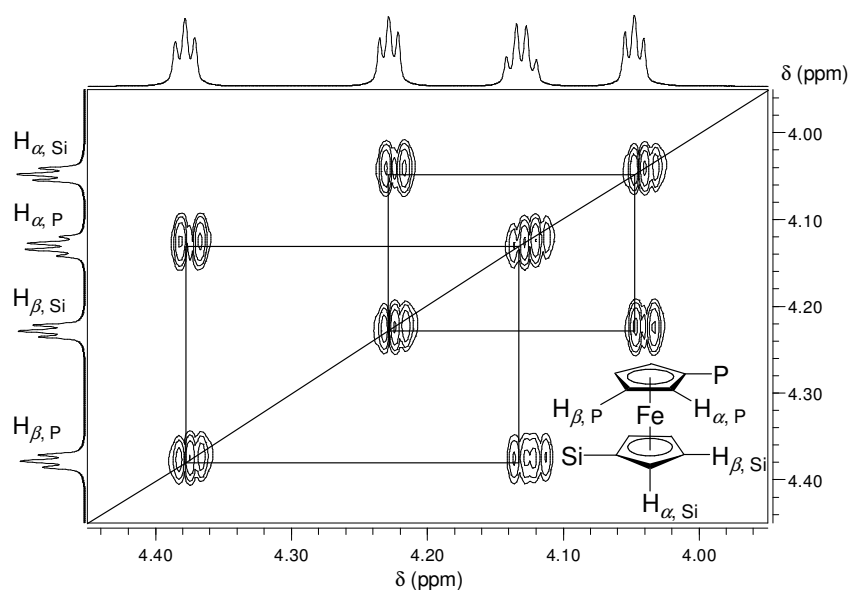


Abb. 2.16: Ferrocenylbereich des HH-gs-COSY-Spektrums von **4b**.

Da sich die Zuordnung des Signals für die zum Si-Atom α -ständigen Cyclopentadienyl-Protonen aus den HSi-*gs*-HMBC-Spektren ergibt (siehe **Abb. 2.15**), verbleibt lediglich die Aufklärung der jeweiligen β -Wasserstoffe. Wie in **Abb. 2.16** für Molekül **4b** gezeigt, gelingt deren Zuordnung am zweckmäßigsten durch Aufnahme von 2D-HH-*gs*-COSY-Spektren.

Das von den zum Siliciumatom α -ständigen Ferrocenylprotonen hervorgerufene Signal (das Signal bei höchstem Feld) liefert einen *cross peak* mit dem Pseudotriplett bei 4.20 ppm, welches folglich von deren benachbarten β -Protonen stammt. Das Signal bei tiefstem Feld kann damit den zum Phosphoratom β -ständigen Ferrocenyl-Wasserstoffatomen zugeordnet werden. Vergleicht man die Ferrocenylbereiche in den ^1H -NMR-Spektren von **3a-c** und **4a-c**, so wird deutlich, dass die chemischen Verschiebungen der Wasserstoffatome am Si-substituierten Cyclopentadienyl-Ring stets bei annähernd gleichen Werten liegen ($\delta(\text{H}_{\alpha,\text{Si}})$ um 4.0, $\delta(\text{H}_{\beta})$ um 4.2 ppm). Damit sind diese Signale nahezu unabhängig sowohl vom Substitutionsgrad der Carbosilane als auch von den Resten am Phosphoratom, mithin vom zweiten Ferrocenylring. Dessen α -Protonen weisen hinsichtlich ihrer jeweiligen chemischen Verschiebung dagegen eine erwartungsgemäß deutliche Abhängigkeit von der Natur der Phosphanreste auf.

So bewirken die elektronenziehenden Methylfurylgruppen in **3a/4a** eine Entschirmung, wodurch die entsprechenden Resonanzsignale im Gegensatz zu **3a-b/4a-b** ($\delta(\text{H}_{\alpha,\text{P}})$ um 4.1 ppm) bei deutlich tieferem Feld ($\delta = 4.39$ (**3a**) bzw. 4.45 (**4a**) ppm) beobachtet werden. Demgegenüber werden die zum Phosphoratom β -ständigen Wasserstoffe nicht signifikant beeinflusst, sie erscheinen in jedem Fall um 4.3 ppm.

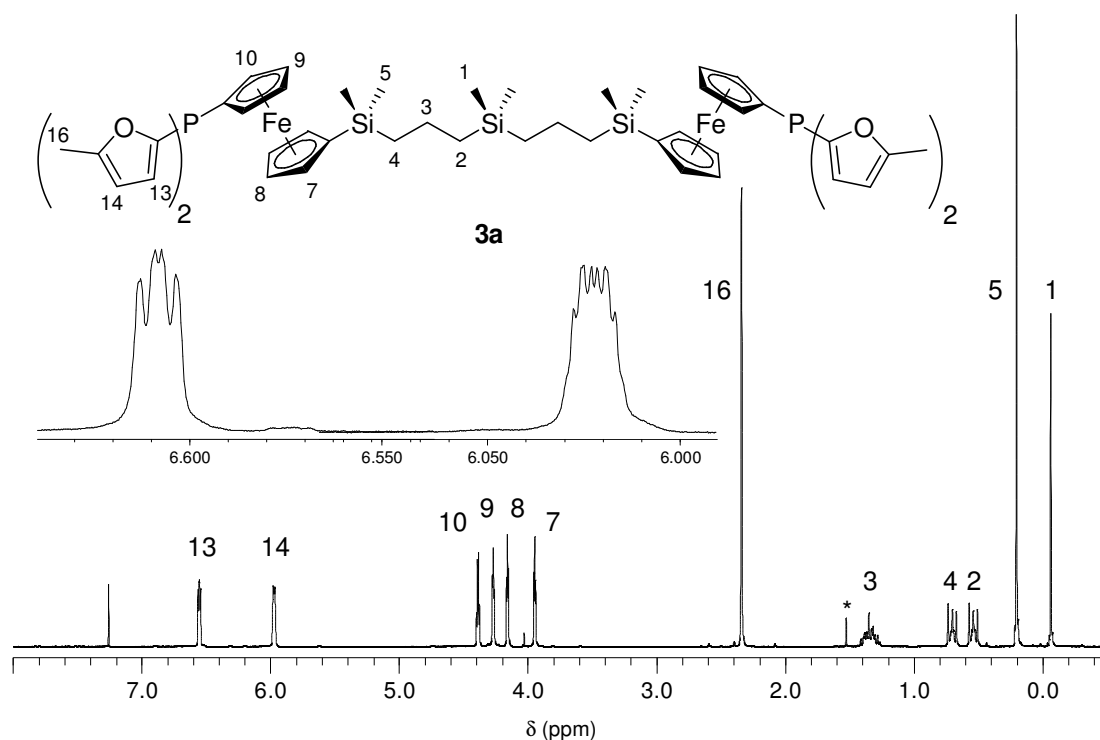


Abb. 2.17: ^1H -NMR-Spektrum des Methylfurylphosphans **3a** (250.13 MHz, CDCl_3); *) H_2O .

Alle übrigen Signale in den ^1H -NMR-Spektren von **3a-c/4a-c** werden von den organischen Resten am Phosphoratom hervorgerufen und erweisen sich als höchst charakteristisch. So beobachtet man im Fall der Verbindungen **3a/4a** neben einem Dublett für die Methylgruppe am Furylrest ($^4J_{\text{HH}} = 0.3$ bzw. 0.5 Hz) aufgrund von bis zu fünf Bindungen weit reichender Kopplungen zwei Dubletts-von-Dubletts-von-Quartetts für die Protonen der Methylfuryleinheiten (**Abb. 2.17**).

Die *P*-Phenylgruppen der Phosphate **3b/4b** liefern einen komplexen Signalbereich von ca. 0.15 ppm Breite bei tiefem Feld, während die ^1H -NMR-Spektren der Cyclohexylphosphate **3c/4c** einen zweigeteilten Bereich überlappender Signale zwischen 1 und 2 ppm aufweisen (**Abb. 2.18**).

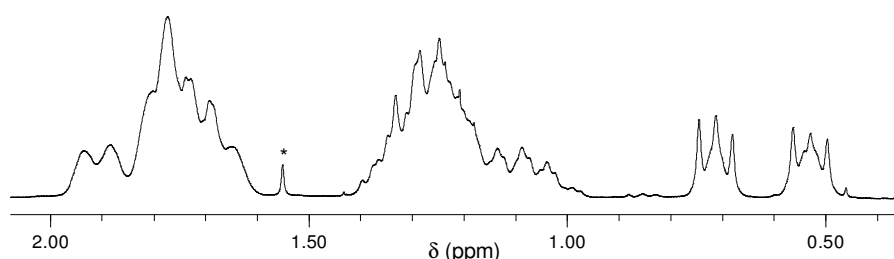


Abb. 2.18: Hochfeldbereich des ^1H -NMR-Spektrums von **4c** (250.13 MHz, CDCl_3); *) H_2O .

Im Gegensatz zu **3a/4a** ist die Identifizierung einzelner Resonanzsignale im Fall von **3b-c/4b-c** aufgrund von Überschneidungen, Überlappungen und Isochronien nicht möglich.

Entsprechend ihrer Struktur und Symmetrie enthalten die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Carbosilan-Ferrocenylphosphate **3a-c/4a-c** zwischen 14 und 17 Signale, die teilweise durch Spin-Spin-Kopplung mit dem ^{31}P -Atomkern aufgespalten sind.

In allen Spektren findet sich ein charakteristisch zu hohem Feld verschobener Signalsatz für das aliphatische Carbosilan-Grundgerüst. Die Signale der Silicium-gebundenen Methylgruppen (zwei im Fall von **3a-c**, eines für **4a-c**) erweisen sich dabei als dominierend, ihre chemischen Verschiebungen zeigen sich invariant sowohl in Bezug auf den Substitutionsgrad der Moleküle als auch in Hinsicht auf die Reste am Phosphan. Sie werden im Fall von **3a-c** stets bei ca. -3 ppm (intern) bzw. -2 ppm (terminal), bei **4a-c** um -2 ppm beobachtet.

Die $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}'$ -Einheiten erzeugen in den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **3a-c/4a-c** jeweils drei Resonanzsignale im Bereich von $17 - 22$ ppm. Die Verschiebungen sind weitgehend unabhängig von der Substitution des Phosphoratoms, nicht jedoch vom Verzweigungsgrad der Carbosilan-Ferrocenylphosphate. Dies soll exemplarisch anhand einer vergleichenden Betrachtung des aliphatischen Bereichs der 2D-HC-gs-HSQC-Spektren von **3a** (**Abb. 2.19**) und **4a** (**Abb. 2.20**) verdeutlicht werden.

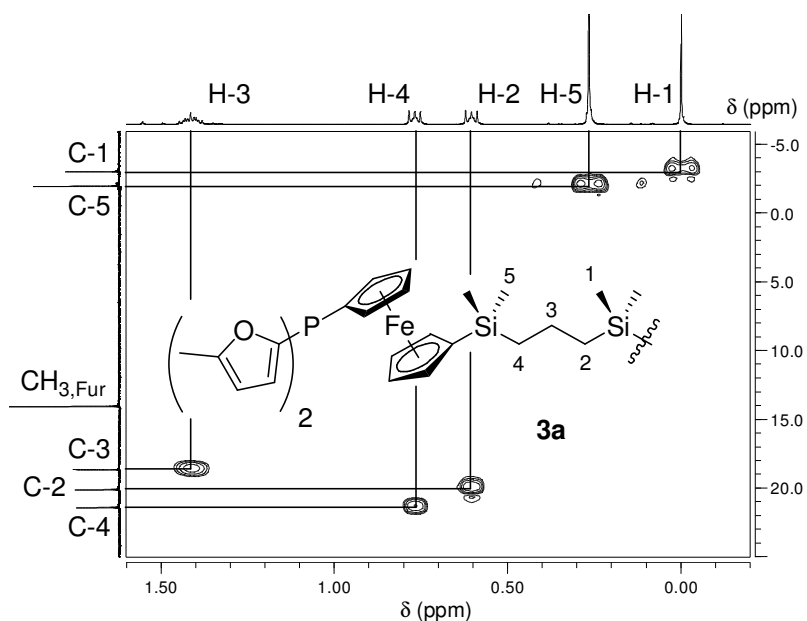


Abb. 2.19: Aliphatischer Bereich des HC-gs-HSQC-Spektrums von **3a** (CDCl_3).

Im HSQC-Spektrum von **3a** ergeben sich *cross peaks* zwischen folgenden Signalen: H-2 weist eine $^1J_{\text{HC}}$ -Kopplung zu dem ^{13}C -Signal bei $\delta = 20.1$ ppm auf, H-4 zu dem Signal bei $\delta = 21.4$ ppm und das zu tiefstem Feld verschobene Proton H-3 zu $\delta = 18.7$ ppm.

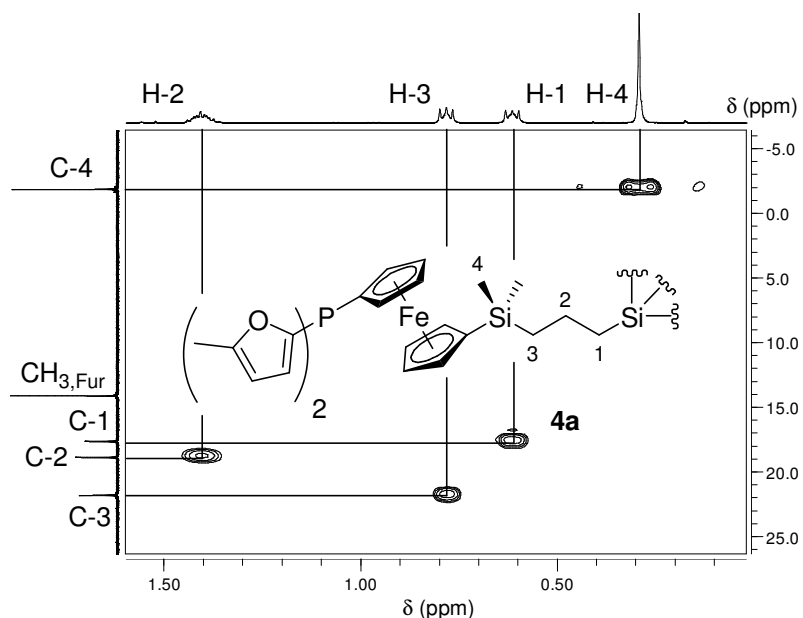


Abb. 2.20: Aliphatischer Bereich des HC-gs-HSQC-Spektrums von **4a** (CDCl_3).

Demgegenüber weisen *cross peaks* im HSQC-Spektrum von **4a** (**Abb. 2.20**) auf $^1J_{\text{HC}}$ -Kopplungen zwischen H-1 und dem ^{13}C -Resonanzsignal bei $\delta = 17.6$ ppm, H-3 und dem Signal bei $\delta = 21.7$ ppm sowie H-2 und $\delta = 18.8$ ppm hin.

Folglich ergibt sich für die Verschiebungen der C-Atome in den Carbosilan-Propyleneinheiten von **3a/4a** die Abfolge

	CH _{2,intern}	CH _{2,Mitte}	CH _{2,terminal}
3a	20.1 ppm	18.7 ppm	21.4 ppm
4a	17.6 ppm	18.8 ppm	21.7 ppm

Dies zeigt, dass einhergehend mit der Substitution der internen Si-Methylgruppen von **3a** gegen Ferrocenylphosphan-funktionalisierte Si-Propyleneinheiten in **4a** das ¹³C-Signal der inneren Methylenheiten eine Verschiebung um 2.5 ppm zu hohem Feld erfährt.

Im Weiteren weisen alle ¹³C{¹H}-NMR-Spektren der Carbosilan-Ferrocenylphosphate **3a-c/4a-c** einen für die Cyclopentadienylringe 1-X,1'-Y-disubstituierter Ferrocene (X ≠ Y; X oder Y = P) typischen Signalsatz um 70 ppm auf. Aufgrund der Molekülsymmetrie besteht dieser aus 6 Signalen, wobei diejenigen, die dem Phosphor-funktionalisierten Cyclopentadienylring zuzuordnen sind, aufgrund von ³¹P-¹³C-Kopplungen deutliche Aufspaltungen zeigen.

Im Gegensatz zu den ¹³C-Verschiebungen der SiCH₂CH₂CH₂Si'-Einheiten weisen die Signale im Ferrocenylbereich keine Abhängigkeit vom Verzweigungsgrad der Moleküle auf, die Zuordnung erfolgt am zweckmäßigsten durch Aufnahme von 2D-HC-*gs*-HSQC-Spektren. Dies ist für **4c** in **Abb. 2.21** gezeigt.

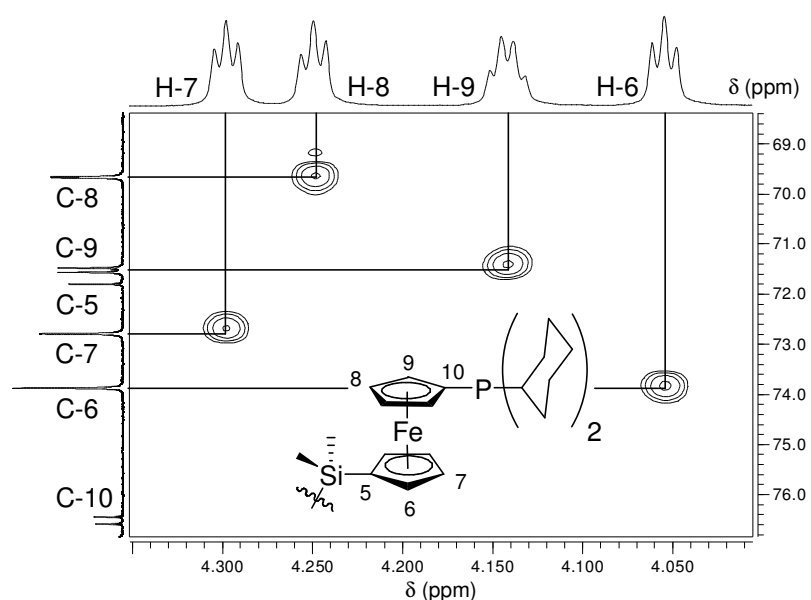


Abb. 2.21: Ferrocenylbereich des HC-*gs*-HSQC-Spektrums von **4c** (CDCl₃).

Das markanteste Signal im ¹H-Bereich, das Dublett-von-Pseudotripletts für die α-Protonen am Phosphan-substituierten Ferrocenylring, kann demnach C-9 zugeordnet werden. Hervorge-

rufen von den C_α -Atomen, zeigt es mit $^2J_{PC} = 11$ Hz eine erwartungsgemäß deutliche Aufspaltung. Die $^3J_{PC}$ -Kopplung des entsprechenden C_β -Resonanzsignals bei 69.7 ppm fällt demgegenüber geringer aus (3 Hz). Das zu tiefem Feld verschobene Signal bei $\delta = 76.5$ ppm kann aufgrund geringerer Intensität, fehlendem *cross peak* und vergleichsweise großer Signalaufspaltung ($^1J_{PC} = 17$ Hz) dem zum Phosphor *ipso*-ständigen Kohlenstoffatom C-10 zugewiesen werden. Anhand analoger Überlegungen sowie dem Fehlen einer Aufspaltung ist ersichtlich, dass das Singulett bei $\delta = 71.8$ ppm vom *ipso*-Si-Kohlenstoff C-5 hervorgerufen wird. Die Singuletts von C-6 und C-7 werden aufgrund der *cross peaks* zu den 1H -Signalen bei höchstem bzw. tiefstem Feld den C_α - bzw. C_β -Atomen des Silicium-tragenden Cyclopentadienylrings zugeordnet. Dessen ^{13}C -Verschiebungen werden in allen Fällen nur unwesentlich von den jeweiligen organischen Resten am Phosphoratom von **3a-c/4a-c** beeinflusst (C_i und C_β stets bei ca. 72 ppm, C_α bei ca. 74 ppm).

Demgegenüber zeigen die Signale des Phosphor-substituierten Ferrocenylrings hier klare Tendenzen. Am deutlichsten wird dies anhand der Verschiebungen der *ipso*-P-Kohlenstoffatome, welche aufgrund von Signalintensität und -aufspaltung in allen Fällen leicht identifiziert werden können (**Tabelle 2.3**).

Tabelle 2.3: $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Verschiebungen und zugehörige Kopplungskonstanten $^1J_{PC}$ der Verbindungen **3a-c/4a-c**.

	3a/4a	3b/4b	3c/4c
δ [ppm]	73.4	75.8/75.9	76.5
$^1J_{PC}$ [Hz]	5	7	17

Hierbei zeigt das Signal des zum Phosphoratom *ipso*-ständigen Kohlenstoffatoms der Moleküle **3c/4c**, welche als Derivate des basischen Tricyclohexylphosphans aufzufassen sind, gegenüber dem der Furylphosphane **3a/4a** eine Verschiebung um 3 ppm zu tiefem Feld. Da die entsprechende Signallage der Phenylphosphane **3b/4b** zwischen den genannten liegt, scheinen sich die elektronischen Eigenschaften der Phosphangruppen hier direkt wiederzuspiegeln.

Die übrigen Signale in den $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektren von **3a-c/4a-c** werden von den organischen Resten am Phosphoratom hervorgerufen, die Zuordnung erfolgte durch Anwendung geeigneter zweidimensionaler NMR-Techniken.

Die Methylfurylreste der Carbosilan-Ferrocenylphosphane **3a/4a** liefern neben einem zu hohem Feld verschobenen Singulett für die CH_3 -Gruppe (um $\delta = 14$ ppm) einen aus vier aufgespaltenen Resonanzsignalen bestehenden Signalsatz im Tieffeld-Bereich des $^{13}C\{^1H\}$ -

NMR-Spektrums. Erwartungsgemäß erweisen sich deren chemische Verschiebungen nahezu unabhängig vom jeweiligen Verzweigungsgrad. Da zwei der vier Signale durch quaternäre Kohlenstoffatome hervorgerufen werden, gelingt die Aufklärung des aromatischen Methylfurylbereichs am zweckmäßigsten anhand von HC-*gs*-HMBC-Spektren. Dies ist in **Abb. 4.22** für das disubstituierte Carbosilan **3a** vorgeführt.

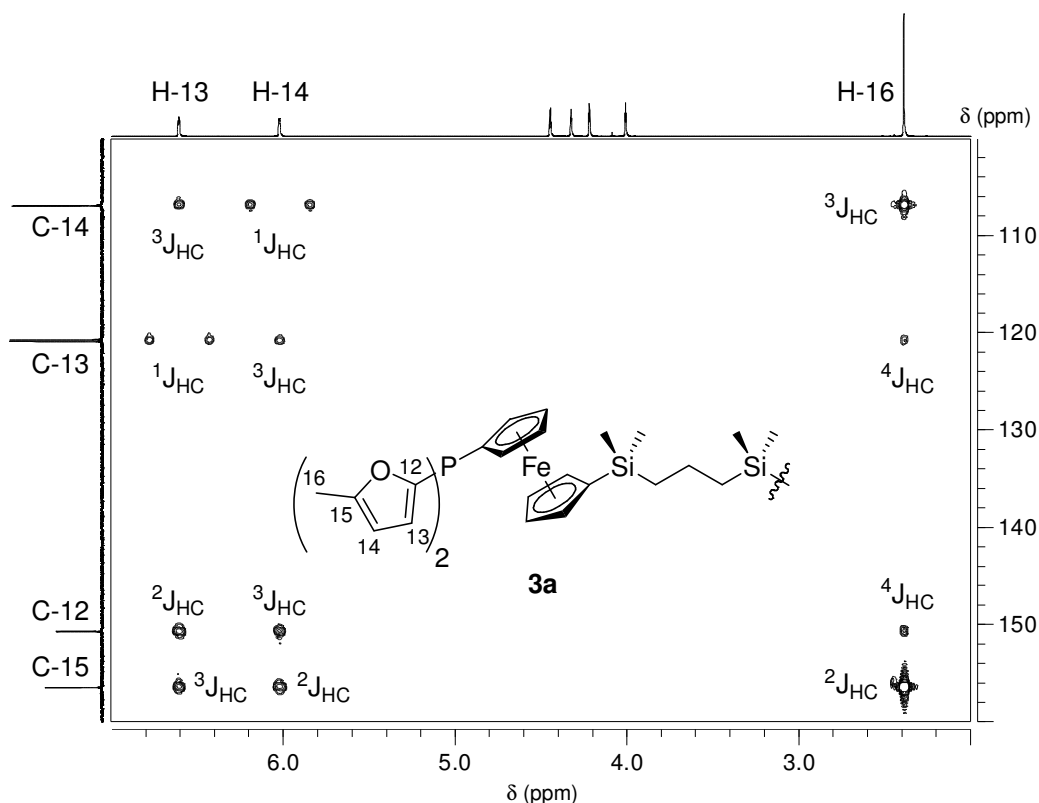


Abb. 2.22: Methylfurylbereich des HC-*gs*-HMBC-Spektrums von **3a** (CDCl_3).

Als „Ausgangspunkt“ zur Auswertung des Spektrums dient das ^1H -Signal der Furyl-Methylgruppen bei $\delta = 2.34$ ppm, welches *cross peaks* zu allen aromatischen Kohlenstoffen aufweist. Da $^4J_{\text{HC}}$ -Kopplungen in HMBC-Spektren üblicherweise nicht bzw. nur schwach beobachtet werden können^[17a], lassen sich die beiden *cross peaks* mit $\delta(^{13}\text{C}) = 120.8$ und 150.7 ppm den Atomen C-12 und C-13 zuordnen. Da die beiden zu tiefem Feld verschobenen ^{13}C -Signale mit $\delta = 150.7$ und 156.5 ppm von quaternären Kohlenstoffatomen stammen (beide weisen im Gegensatz zu den Signalen $\delta(^{13}\text{C}) = 107.0$ und 120.8 ppm keine von $^1J_{\text{HC}}$ -Kopplungen hervorgerufenen dublettiierten *cross peaks* auf),^[17a] muss $\delta = 150.7$ ppm von C-12 und $\delta = 120.8$ ppm von C-13 hervorgerufen werden. Das Resonanzsignal des quaternären Kohlenstoffs mit $\delta = 156.5$ ppm weist einen intensiven *cross peak* zur Furyl-Methylgruppe auf und ist darum C-15 zuzuordnen ($^2J_{\text{HC}}$). Es verbleibt das Signal bei $\delta(^{13}\text{C}) = 107.0$ ppm, welches ebenfalls einen intensitätsstarken *cross peak* zum Furyl- CH_3 liefert ($^3J_{\text{HC}}$) und von C-14 erzeugt wird.

Die gefundene Zuordnung für **3a** wird durch sämtliche weiteren Kopplungsmotive im HMBC-Spektrum (vgl. H-13,H-14 - C-13,C-14) gestützt und gilt analog auch für die vierfach-Ferrocenylphosphan-terminierte Verbindung **4a**. Deren $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist in **Abb. 2.23** gezeigt.

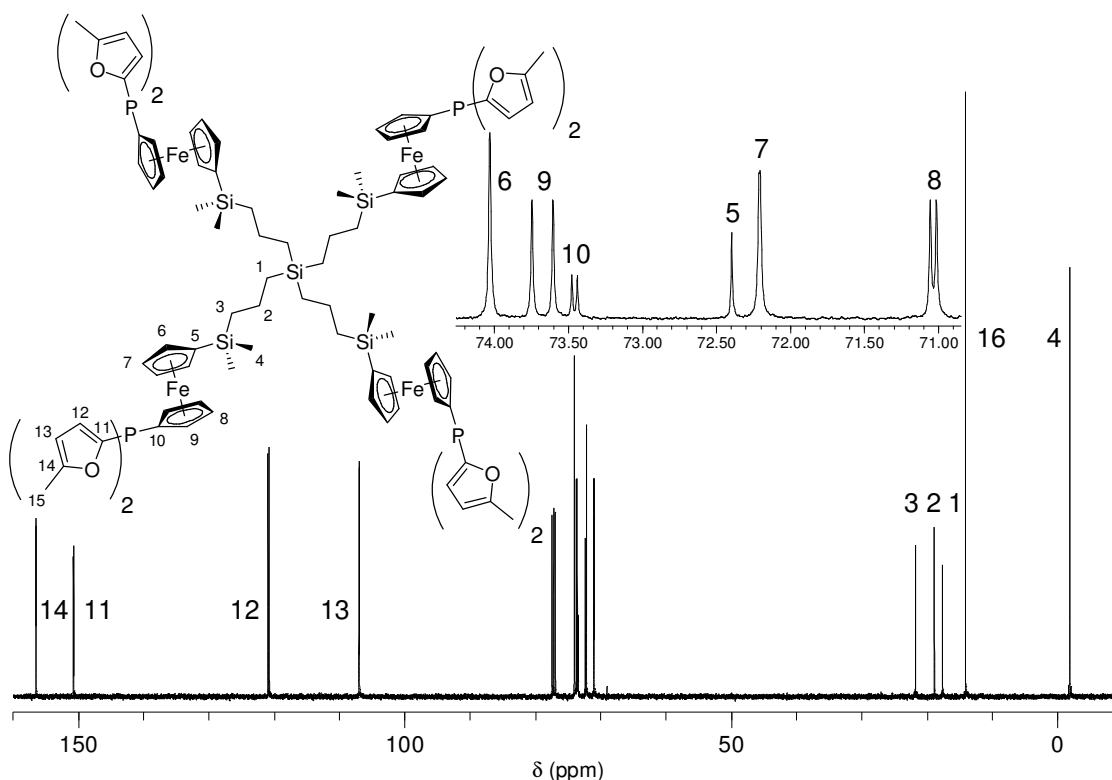


Abb. 2.23: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **4a** (125.81 MHz, CDCl_3).

Die Phenylgruppen der Carbosilan-Ferrocenylphosphate **3b/4b** zeigen einen zu tiefem Feld verschobenen Signalsatz bestehend aus vier Resonanzsignalen, von welchen drei (*ipso*, *ortho*, *meta*) durch Spin-Spin-Kopplung mit dem ^{31}P -Atomkern zu Dubletts aufgespalten sind. Auch hier erweisen sich die Signallagen als unabhängig vom Verzweigungsgrad der Moleküle (**Abb. 2.24**).

Die gezeigten Ausschnitte verdeutlichen dabei den Informationsgewinn, der sich durch NMR-Messungen an Geräten unterschiedlicher Feldstärke ergibt. So können sich aus dem unteren, bei 62.90 MHz gemessenen $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum aufgrund der geringen Signalabstände von C-14 und C-15 Fehlinterpretationen ergeben, welche sich durch Vergleich mit dem oberen, bei 125.81 MHz gemessenen Spektrum, aufklären lassen.

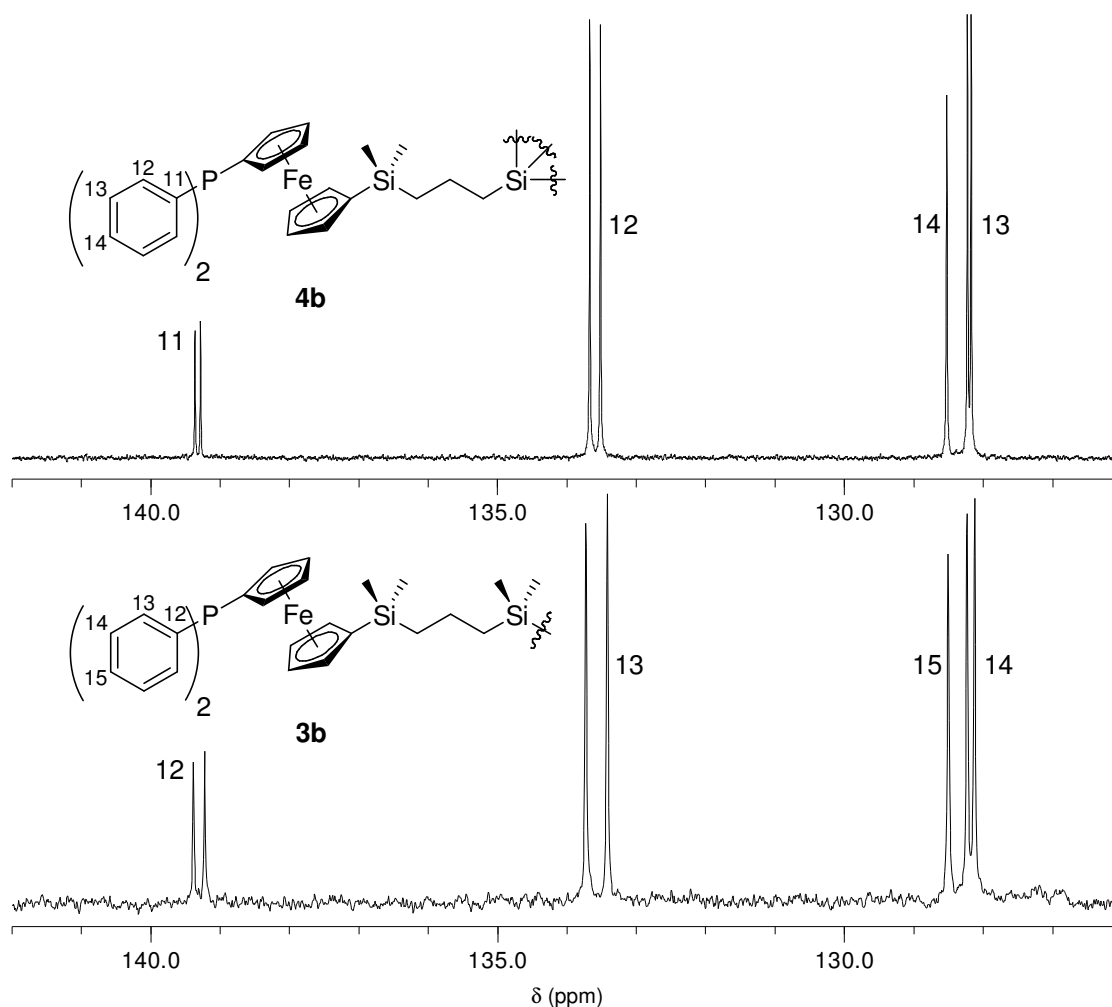


Abb. 2.24: Phenylbereich der $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **3b** (unten, 62.90 MHz) und **4b** (oben, 125.81 MHz) (in beiden Fällen CDCl_3).

Die beiden Cyclohexylringe der Carbosilan-Ferrocenylphosphane **3c** bzw. **4c** sind wie die Methylfuryl- (**a**) bzw. die Phenylsubstituenten (**b**) zueinander enantiotop und können im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nicht unterschieden werden. Nach Untersuchungen von Gordon und Quin^[18] nehmen bereits sterisch wenig anspruchsvolle Gruppen wie PH_2 oder PMe_2 in monosubstituierten Cyclohexanen bevorzugt die äquatoriale Konformation ein. Daher erscheint es sinnvoll, für **3c/4c** ausschließlich die äquatorialen Konformere zu betrachten.

Wie die Newman-Projektion eines Cyclohexylrings von **3c** exemplarisch zeigt, existiert keine Spiegelebene, die gegenüberliegende C-Atome (C-13/C-14 und C-15/C-16) ineinander überführt. Sie sind zueinander diastereotop, wodurch für die Cyclohexylringe von **3c/4c** im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sechs verschiedene Signale beobachtet werden (**Abb. 2.25**).

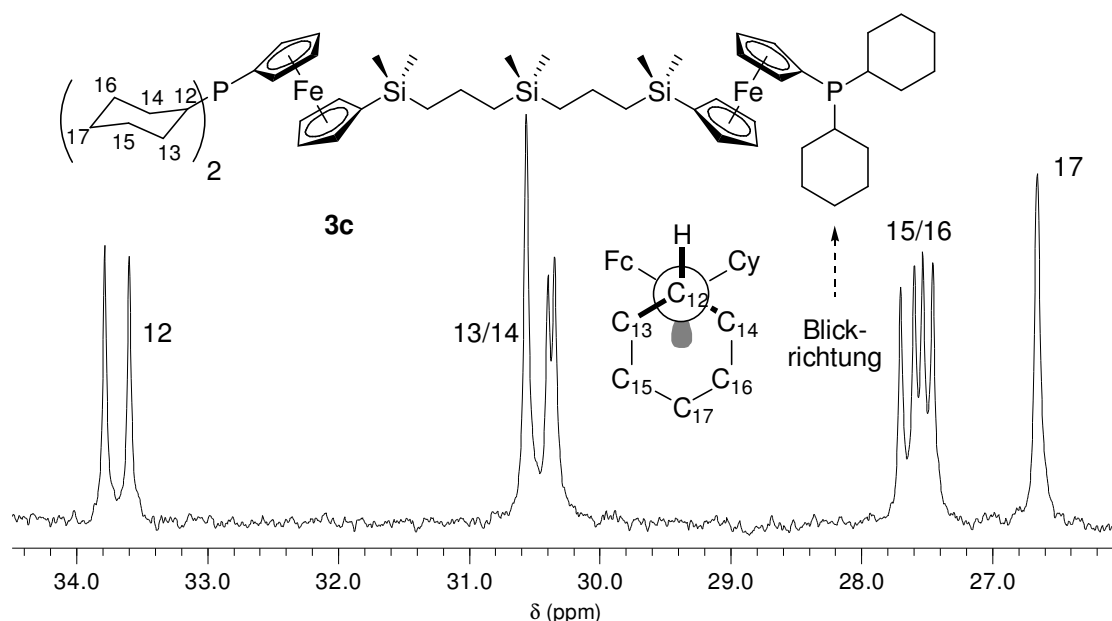


Abb. 2.25: Cyclohexylsignale im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **3c** (62.90 MHz, CDCl_3).

Die chemischen Verschiebungen der Cyclohexylsignale sind vollständig unabhängig vom Verzweigungsgrad der Moleküle **3c/4c**. Da mit Ausnahme von C-12 alle betreffenden Kohlenstoffe zwei H-Atome tragen, lässt sich das Methin-C durch die Aufnahme eines DEPT(135)-NMR-Spektrums anhand seiner positiven Amplitude zweifelsfrei identifizieren, C-17 kann aufgrund sehr kleiner Aufspaltung ($^4J_{\text{PC}} = 1 \text{ Hz}$) und geringer Signalintensität zugeordnet werden.

Die Bestimmung der übrigen Signale gestaltet sich jedoch schwierig, da sie in Form zweier Gruppen jeweils nahezu isochron auftreten. Anhand von Literaturwerten strukturanaloger Verbindungen^[19] kann davon ausgegangen werden, dass C-13/C-14 bei tieferem Feld zu erwarten sind als C-15/C-16. Folglich werden die Signale um 30.5 ppm ersteren, die um 27.5 ppm letzteren zugewiesen.

Zur Identifizierung der einzelnen Resonanzsignale und damit zur Bestimmung der jeweiligen Kopplungskonstanten erweist sich auch hier ein Vergleich zweier bei unterschiedlichen Feldstärken gemessenen $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren ausgesprochen hilfreich (**Abb. 2.26**).

Damit ergeben sich im vorliegenden Fall für C-13/C-14 $^2J_{\text{PC}}$ -Kopplungskonstanten von 11 bzw. 13 Hz und für C-15/C-16 $^3J_{\text{PC}}$ -Kopplungen von 11 bzw. 9 Hz. Die gefundenen Werte gelten in gleichem Maße auch für **4c**. Aufgrund der beschriebenen Signalüberlagerungen sowohl in den ^1H - als auch in den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **3c/4c** ist eine weiter gehende Analyse der Cyclohexylbereiche etwa anhand von HSQC- oder HMBC-Spektren jedoch nicht möglich.

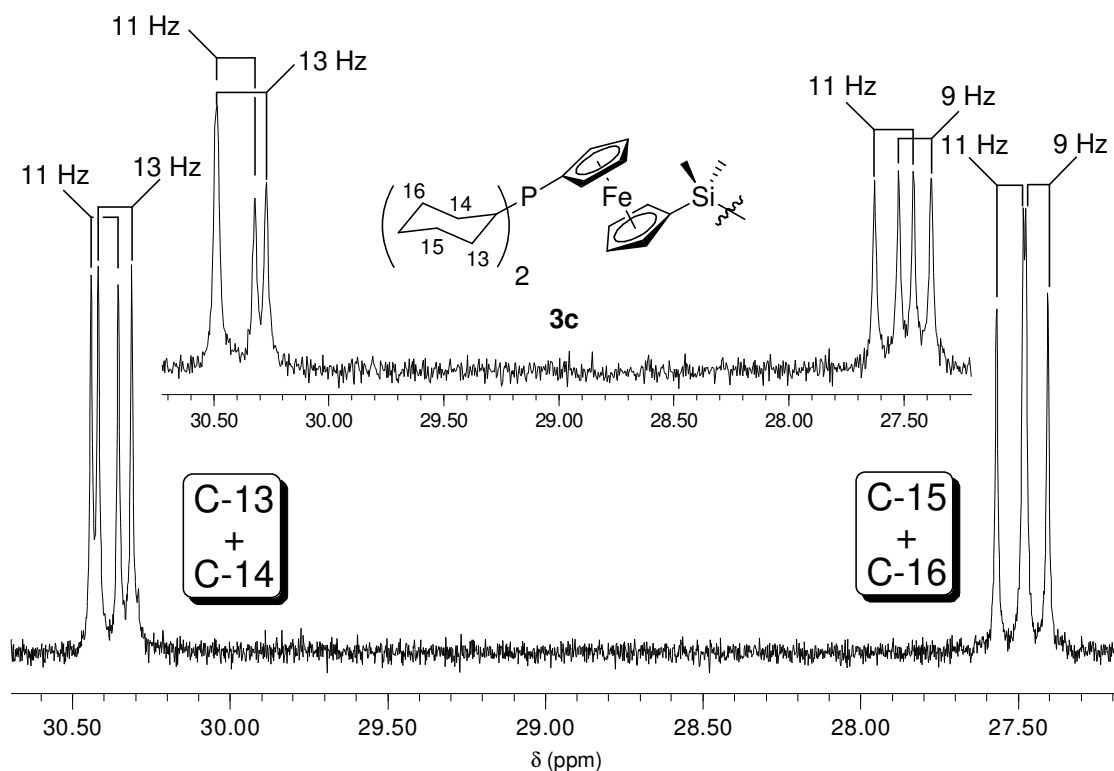


Abb. 2.26: ^{13}C -NMR Signale von C-13/C-14 und C-15/C-16 des Moleküls **3a** (unten 125.81 MHz, oben 62.90 MHz, jeweils CDCl_3).

2.3.2 IR-spektroskopische Charakterisierung der Sulfide **5a-c/6a-c**

Die FT-IR-Spektren der Carbosilan-Ferrocenylphosphan-Sulfide **5a-c/6a-c** weisen mehrere charakteristische Banden auf.

Von den Carbosilan-Grundgerüsten werden dabei intensive Banden für die SiCH_3 -Deformationsschwingungen um 1250 cm^{-1} ,^[19] sehr breite, aufgespaltene Banden der SiC -Valenzschwingungen um 830 cm^{-1} sowie Valenzschwingungs-Banden der aliphatischen C–H-Einheiten zwischen 2850 und 2950 cm^{-1} gefunden. Art, Form und Lage dieser Schwingungsbanden erweisen sich unabhängig sowohl vom Verzweigungsgrad der Moleküle als auch von den jeweiligen organischen Resten am Phosphoratom.

Im Gegensatz dazu zeigen sich für die $\text{P}=\text{S}$ -Valenzschwingung deutliche Abhängigkeiten von den Eigenschaften der jeweiligen Phosphansubstituenten (**Tabelle 2.4**).

Mit Abnahme des negativen induktiven Effekts der organischen Gruppen am Phosphoratom lässt sich von **5a/6a** nach **5c/6c** eine Verschiebung der entsprechenden Schwingungsbanden hin zu niedrigeren Wellenzahlen verzeichnen.

Wie Zingaro bei der vergleichenden IR-spektroskopischen Untersuchung unterschiedlicher organischer Phosphan-Sulfide feststellen konnte,^[20] bewirken Substituenten mit ausgeprägtem

–I-Effekt eine Zunahme der P–S-Bindungsordnung und damit eine Zunahme der entsprechenden Schwingungsfrequenz, während Alkylreste mit ihren +I-Effekten zu einer Abnahme der Bindungsordnung und mithin zu einer niedrigeren Frequenz der P–S-Valenzschwingung führen. Die von Zingaro gefundenen Erkenntnisse lassen sich sehr gut auf die Carbosilan-Ferrocenylphosphan-Sulfide **5a-c/6a-c** übertragen, die P=S-Valenzschwingungen werden im erwarteten Bereich beobachtet ($\text{Cy}_3\text{P}=\text{S}$: $\tilde{\nu}_{\text{P}=\text{S}} = 619 \text{ cm}^{-1}$, $\text{Ph}_3\text{P}=\text{S}$: $\tilde{\nu}_{\text{P}=\text{S}} = 627 \text{ cm}^{-1}$).^[20]

Tabelle 2.4: Lage der Banden der P=S-Valenzschwingung von **5a-c/6a-c**; *) aufgespalten.

Verbindung	$\tilde{\nu}_{\text{P}=\text{S}} / \text{cm}^{-1}$	Verbindung	$\tilde{\nu}_{\text{P}=\text{S}} / \text{cm}^{-1}$
5a	694	6a	693
5b	656	6b	655
5c	621/641 ^{*)}	6c	621/641 ^{*)}

Im Weiteren zeigen die FT-IR-Spektren charakteristische, von den jeweiligen organischen Phosphorsubstituenten hervorgerufene Banden. Besonders auffällig erweisen sich im Fall der Methylfurylphosphate **5a/6a** dabei die der C–O- sowie der C=C-Valenzschwingungen um $1020/1040$ bzw. 1590 cm^{-1} , im Fall der Phenylphosphate **5b/6b** weisen markante Absorptionen um 733 und 694 cm^{-1} , welche von C–H-Deformationsschwingungen (*out of plane*) bzw. Ringdeformationsschwingungen hervorgerufen werden, auf die Anwesenheit monosubstituierter Benzole hin.^[21] Die Cyclohexylringe von **5c/6c** zeigen neben C–H-Deformationsschwingungen um 1450 cm^{-1} besonders intensive C–H-Valenzschwingungen um 2900 cm^{-1} .

2.3.3 NMR-spektroskopische Charakterisierung der Sulfide **5a-c/6a-c**

Während die $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Verschiebungen der Carbosilan-Ferrocenylphosphan-Sulfide **5a-c/6a-c** keine Veränderungen gegenüber denen von **3a-c/4a-c** erkennen lassen und damit nicht zum Nachweis der Komplexbildung geeignet sind, stellt die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie hierzu die wohl effektivste Methode dar.

So führt die Sulfidierung der Phosphoratome von **3a-c/4a-c** zu einer markanten Tieffeld-Verschiebung ihrer Signale um ca. 60 bis 75 ppm (**Tabelle 2.5**).

Die beobachteten chemischen Verschiebungen liegen damit stets in einem Bereich, der für entsprechende Phosphan-Sulfide erwartet werden kann.^[22]

Tabelle 2.5: Vergleich der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Verschiebungen von **3a-c/4a-c** (101.25 MHz) und **5a-c/6a-c** (202.53 MHz, jeweils CDCl_3).

Verbindung	δ [ppm]	Verbindung	δ [ppm]	$\Delta\delta$ [ppm]
3a	-66.0	5a	10.2	76.2
4a	-66.0	6a	10.1	76.1
3b	-17.9	5b	41.6	59.5
4b	-17.8	6b	41.6	59.4
3c	-8.6	5c	57.1	65.7
4c	-8.8	6c	57.1	65.9

Verglichen mit den Ausgangsverbindungen **3a-c/4a-c** sind die Tendenzen in den Änderungen der chemischen Verschiebungen sowie der Aufspaltungen der Signale in den ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Sulfide **5a-c/6a-c** sehr ähnlich. Für alle dargestellten Ferrocenylphosphan-Sulfide gilt dabei, dass die Carbosilan-Grundkörper



hinsichtlich der chemischen Verschiebungen von H-1 - H-5 / C-1 - C-5 (**5**) bzw. H-1 - H-4 / C-1 - C-4 (**6**) in den $^1\text{H}/^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von der Schwefelung der jeweiligen Phosphorzentren nahezu unbeeinflusst sind. Dagegen weisen die Ferrocenylbereiche in den ^1H -NMR-Spektren von **5a-c/6a-c** bisweilen deutliche Unterschiede auf (**Abb. 2.27**).

Die von den Protonen am Silicium-substituierten Cyclopentadienylring hervorgerufenen Signale weisen verglichen mit **3a-c/4a-c** stets gewisse Verschiebungen zu tiefem Feld auf. Die β -ständigen Wasserstoffatome erscheinen dabei deutlich stärker beeinflusst als die jeweils α -ständigen (H_β : bis 0.3 ppm im Fall von **5c/6c**, H_α : ≤ 0.1 ppm).

Hinsichtlich der Phosphan-tragenden Ferrocenylringe der Sulfide **5c/6c** ist neben der Tieffeld-Verschiebung des von den Protonen in α -Stellung zum Phosphoratom erzeugten Signals um etwa 0.3 ppm besonders auffällig, dass im Gegensatz zu **3a-c/4a-c** nunmehr beide Resonanzsignale in Form aufgespaltener virtueller Triplets, d.h. als Dublett-von-Pseudotriplets, erscheinen. Die sulfidierten P(V)-Atome von **5a-c/6a-c** üben demnach weiter reichende Kopp-

lungen aus als die von **5a-c/6a-c** und führen so zum Auftreten von $^4J_{PH}$ -Kopplungskonstanten mit Werten um 2 Hz.

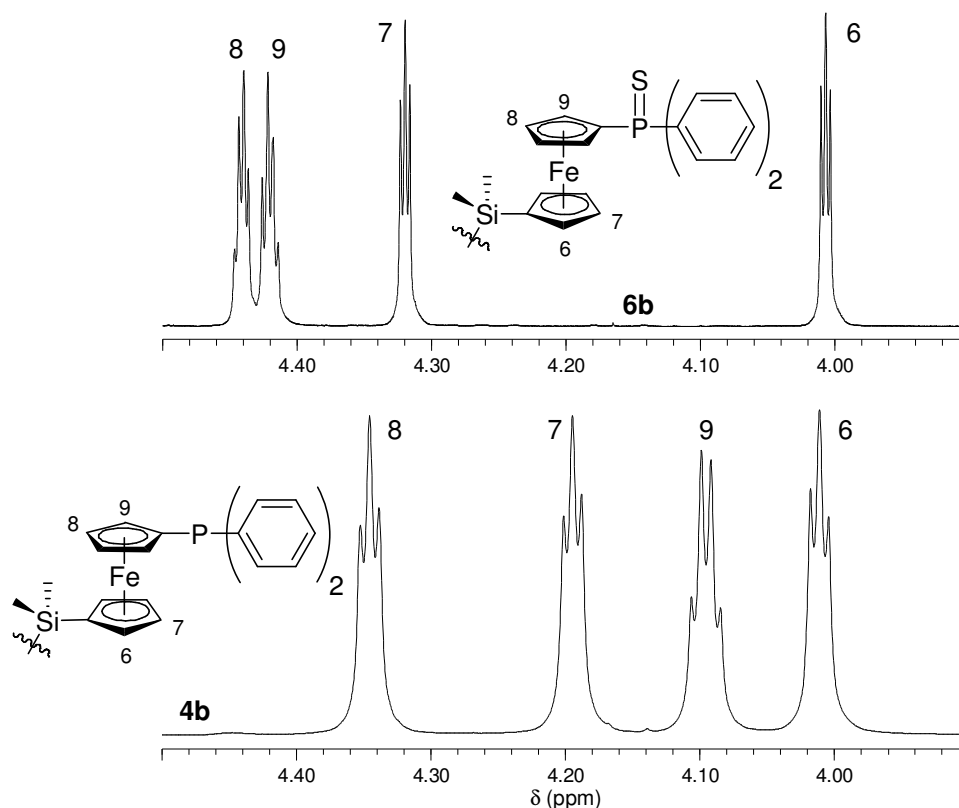


Abb. 2.27: Vergleich des Ferrocenylbereichs der ^1H -NMR-Spektren von **4b** (unten, 250.13 MHz) und **6b** (oben, 500.3 MHz) (jeweils CDCl_3).

Die von den Methylfurylresten in den ^1H -NMR-Spektren von **5a/6a** erzeugten Signalsätze zeigen sich gegenüber denen von **3a/4a** ebenfalls durch die Sulfidierung verändert. Dies betrifft insbesondere die Signallage des zum Phosphoratom α -ständigen Wasserstoffs, welche nunmehr um ca. 0.35 ppm Tieffeld-verschoben auftritt. Die aromatischen Furylprotonen von **5a/6a** repräsentieren wiederum den MN-Teil eines A_3MNX -Spinsystems (mit A, M, N = ^1H , X = ^{31}P) und erscheinen als Dublett-von-Dublett-von-Quartetts. Die zweifelsfreie Zuordnung der Kopplungskonstanten ließ sich durch Simulation des Spinsystems am Beispiel des disubstituierten Phosphansulfids **5a** sicherstellen (**Abb. 2.28**).

Wie ein Vergleich mit den Werten von **3a** zeigt, rühren die veränderten Signalformen dabei insbesondere von vergrößerten J_{PH} -Kopplungskonstanten her (**3a**: $^3J_{PH} = 1.9 \text{ Hz}$, $^4J_{PH} = 1.3 \text{ Hz}$; **5a**: $^3J_{PH} = 2.6 \text{ Hz}$, $^4J_{PH} = 1.8 \text{ Hz}$), die HH-Kopplungen ändern sich nur unwesentlich.

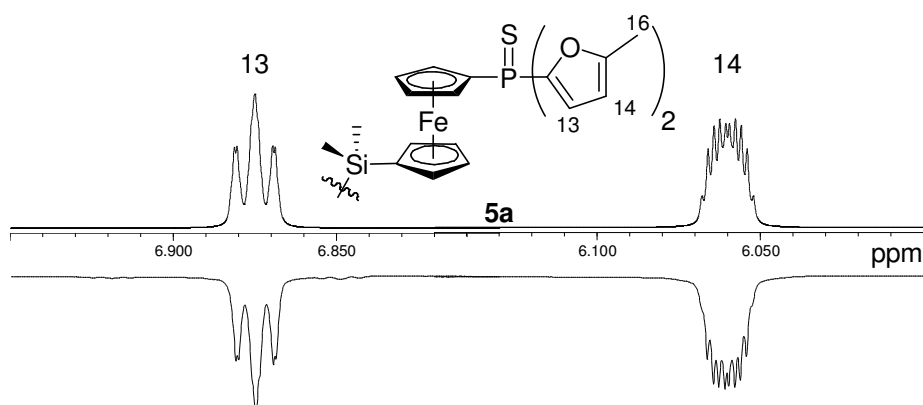


Abb. 2.28: Simuliertes (positive Signale) und experimentelles (negative Signale) ^1H -NMR-Spektrum der aromatischen Furylprotonen von **5a** (500.3 MHz, CDCl_3).

Das am Beispiel der Methylfurylsubstituenten von **5a/6a** beschriebene Phänomen der Tieffeld-Verschiebung von Signalen, welche von zum sulfidierten Phosphoratom *ortho*-ständigen Wasserstoffen hervorgerufen werden, lässt sich ebenfalls sehr anschaulich anhand der Phenylbereiche in den ^1H -NMR-Spektren von **5b/6b** zeigen (**Abb. 2.29**).

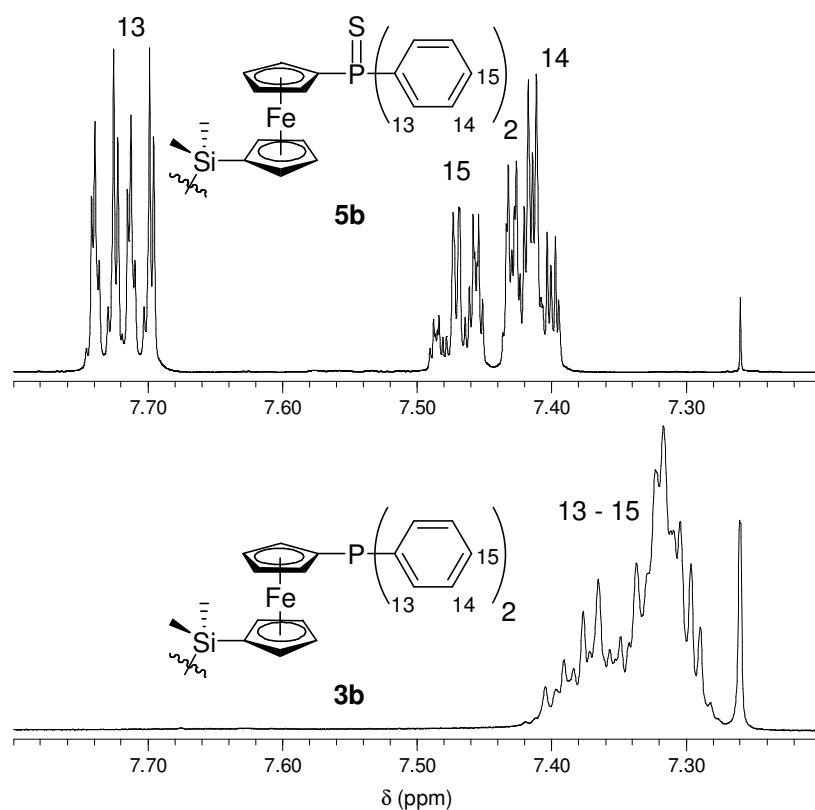


Abb. 2.29: Vergleich des Phenylbereichs der ^1H -NMR-Spektren von **3b** (unten, 250.13 MHz) und **5b** (oben, 500.3 MHz) (jeweils CDCl_3).

Während die entsprechenden Signale von **3b/4b** in Form eines sich stark überschneidenden Bereichs auftreten, erscheinen sie im Fall von **5b/6b** deutlich voneinander separiert und können darum auch unterschieden und zweifelsfrei zugeordnet werden.

Die Cyclohexylreste von **5c/6c** liefern wie die der unkomplexierten Phosphate **3c/4c** einen komplexen zweigeteilten Signalbereich zwischen 1 und 2 ppm, individuelle Signalzuordnungen sind auch hier kaum möglich.

Da sich durch das Vorliegen sulfidierter Phosphoratome in den Molekülen **5a-c/6a-c** weder die Symmetrie noch die Struktur der zugrunde liegenden Carbosilan-Ferrocenylphosphate **3a-c/4a-c** ändert, enthalten deren $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren nach wie vor zwischen 14 und 17 Signale, die teilweise durch Spin-Spin-Kopplung mit dem ^{31}P -Atomkern aufgespalten sind. Der Einfluss der Sulfidierung auf Signalform und -lage sind dabei im Allgemeinen vergleichsweise gering.

Die markantesten Veränderungen liefern in diesem Zusammenhang die chemischen Verschiebungen der zu den sulfidierten Phosphorzentren *ipso*-ständigen Ferrocenyl-Kohlenstoffe, diese treten mit steigender Basizität der zugrunde liegenden Phosphate **3a-c/4a-c** zunehmend zu hohem Feld verschoben auf (**Tabelle 2.6**).

Tabelle 2.6: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Verschiebungen der zum Phosphoratom *ipso*-ständigen Ferrocenyl-Kohlenstoffe von **3a-c/4a-c** (62.90 MHz, CDCl_3) und **5a-c/6a-c** (125.81 MHz, CDCl_3).

	δ (3/4) [ppm]	δ (5/6) [ppm]	$\Delta\delta$ [ppm]
a	73.4	73.2	0.2
b	75.8	74.8	1
c	76.5	73.8	3

Während die Signallagen im Fall der Methylfurylphosphate **3a/4a** - **5a/6a** nahezu unverändert bleiben, erfolgt bei den Phenylphosphaten **3b/4b** - **5b/6b** eine Verschiebung um 1 ppm, bei den basischen Cyclohexylphosphaten **3c/4c** - **5c/6c** um ca. 3 ppm zu hohem Feld. Die entsprechenden *ipso*-Kohlenstoffatome der organischen Reste von **5a-c/6a-c** weisen keine einheitlichen Tendenzen auf. So erfolgt ausgehend von den unkomplexierten Verbindungen **3a-c/4a-c** im Fall der sulfidierten Methylfuryl- (**5a/6a**) bzw. Phenylphosphate (**5b/6b**) eine Verschiebung der korrespondierenden Resonanzsignale um 4 - 5 ppm zu hohem Feld, bei den Cyclohexylresten von **5c/6c** ist dagegen eine Tieffeld-Verschiebung von ca. 5 ppm zu verzeichnen.

Im Gegensatz zu den Signallagen werden die PC-Kopplungskonstanten von **5a-c/6a-c** maßgeblich von der Sulfidierung der Carbosilan-Ferrocenylphosphane beeinflusst, sie weisen gegenüber **3a-c/4a-c** drastische Änderungen auf. So zeigen alle zum Phosphor *ipso*-ständigen Kohlenstoffatome die für vierfach-koordinierte Phosphane typischen^[23] großen Dublett-Aufspaltungen (**Tabelle 2.7**).

Tabelle 2.7: Vergleich der $^1J_{PC}$ -Kopplungskonstanten von **3a-c/4a-c** und **5a-c/6a-c**.

	3a/4a	5a/6a	3b/4b	5b/6b	3c/4c	5c/6c
$^1J_{PC, \text{ Ferrocen [Hz]}}$	5	110	7	100	17	80
$^1J_{PC, \text{ org. Rest [Hz]}}$	5	130	10	90	12	50

Auffällig hierbei ist eine Abnahme der Werte für $^1J_{PC}$ mit Zunahme der Basizität der zugrunde liegenden Phosphane. So verringern sich die Kopplungskonstanten $^1J_{PC}$ der Ferrocenylsignale in der Reihe **5a/6a** → **5b/6b** → **5c/6c** von 110 über 100 auf 80 Hz, die der organischen Substituenten von 130 über 90 auf nur mehr 50 Hz. Alle gefundenen Werte zeigen eine gute Übereinstimmung mit Daten aus der Literatur.^[23]

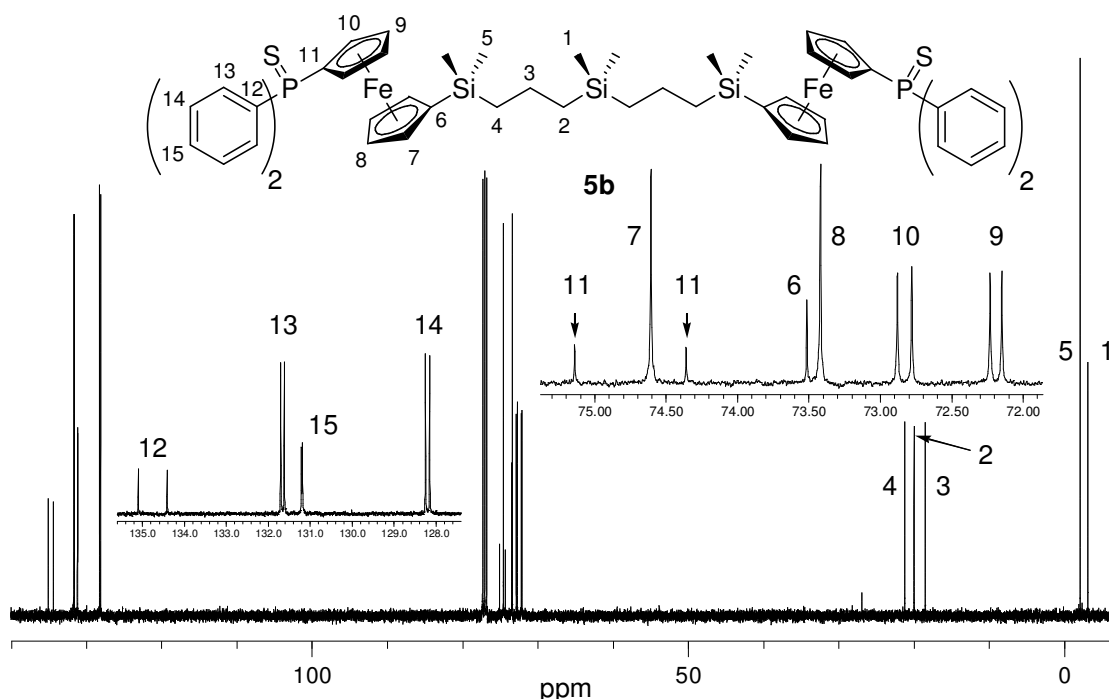


Abb. 2.30: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Sulfids **5b** (125.81 MHz, CDCl_3).

Den gegenteiligen Trend lassen die entsprechenden $^2J_{PC}$ -Kopplungen erkennen. Mit Ausnahme der Cyclohexylphosphane **5c/6c** verringern sich bei allen Sulfiden die $^2J_{PC}$ -Kopplungskon-

stanten der Ferrocenyl-Kohlenstoffe von > 20 Hz in **3/4** auf < 15 Hz in **3/4**. Dagegen vergrößert sich $^3J_{PC}$ jeweils von 3 - 5 Hz (**3a-c/4a-c**) auf etwa 10 Hz (**5a-c/6a-c**). Hinsichtlich des Ferrocenylbereichs nehmen $^2J_{PC}$ - und $^3J_{PC}$ -Kopplungskonstanten also nahezu gleiche Werte an. Dies gilt in gleichem Maße auch für die Phenylsubstituenten in den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **5b/6b** (Abb. 2.30).

3. (*p*-Cymen)Ruthenium-Phosphan-Komplexe für die β -Oxopropylester-Synthese

3.1 Einleitung und Zielsetzung

β -Oxoalkylester des in **Abb. 3.1** gezeigten Typs stellen bedeutende Intermediate der organischen Synthesechemie dar.

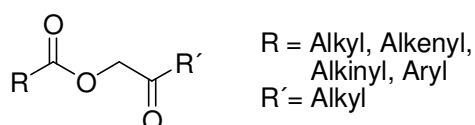


Abb. 3.1: β -Oxoalkylester.

Unter anderem finden sie Verwendung bei der Darstellung von Heterozyklen mit Furanon- oder Imidazol-Struktureinheiten^[24] oder dienen als aktivierte Ester bei der Knüpfung von Peptidbindungen.^[25,26] Dixneuf *et al.* konnten zeigen, dass etwa die Synthese des in **Abb. 3.2** gezeigten aromatischen Alaninamids durch Umsetzung von *L*-Phenylethylamin mit BOC-geschütztem β -Oxopropylalaninat bei 25 °C und ohne Zugabe von Kupplungsreagenzien wie DCC (DCC = *N,N*-Dicyclohexylcarbodiimid) oder Basen gelingt. Als Nebenprodukt fällt dabei lediglich Hydroxypropanon an.^[26]

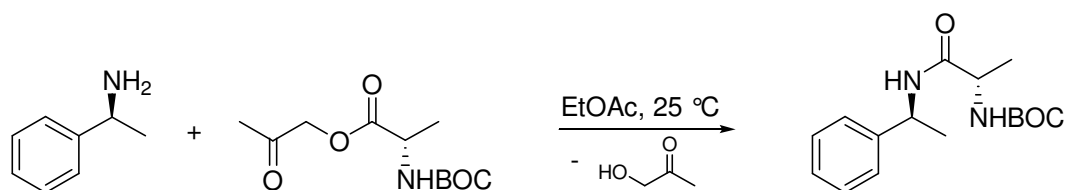


Abb. 3.2: Amidsynthese über β -Oxopropylester nach Dixneuf *et al.*^[26]

β -Oxoalkylester werden üblicherweise durch nucleophile Substitutionsreaktionen (β -Oxoalkylhalogenid + Carbonsäure)^[25,27] oder durch Veresterung (Hydroxyaceton + Acylhalogenid)^[28] dargestellt. In beiden Fällen wird dabei ein Stoffmengenäquivalent HX (X = Halogenid) frei, welches durch eine Base gebunden werden muss und dadurch zur Bildung eines Äquivalents Salz führt. Um dies zu umgehen, entwickelten Dixneuf *et al.* schon früh eine Ruthenium-katalysierte salz- und halogenfreie Variante, dabei wird eine Carbonsäurekomponente direkt mit Propargylalkohol zu dem entsprechenden β -Oxopropylester umgesetzt (**Abb. 3.3**).^[29]

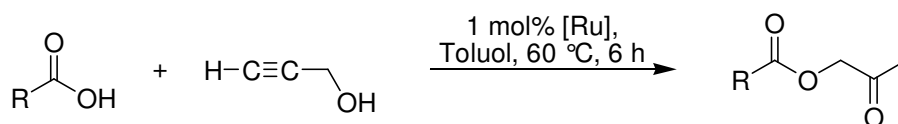


Abb. 3.3: Darstellung von β -Oxopropylestern nach Dixneuf *et al.* (R = Alkyl, Alkenyl, Aryl).^[29]

Dixneuf *et al.* schlagen vor, dass die Umsetzung nach folgendem Mechanismus abläuft (**Abb. 3.4**):

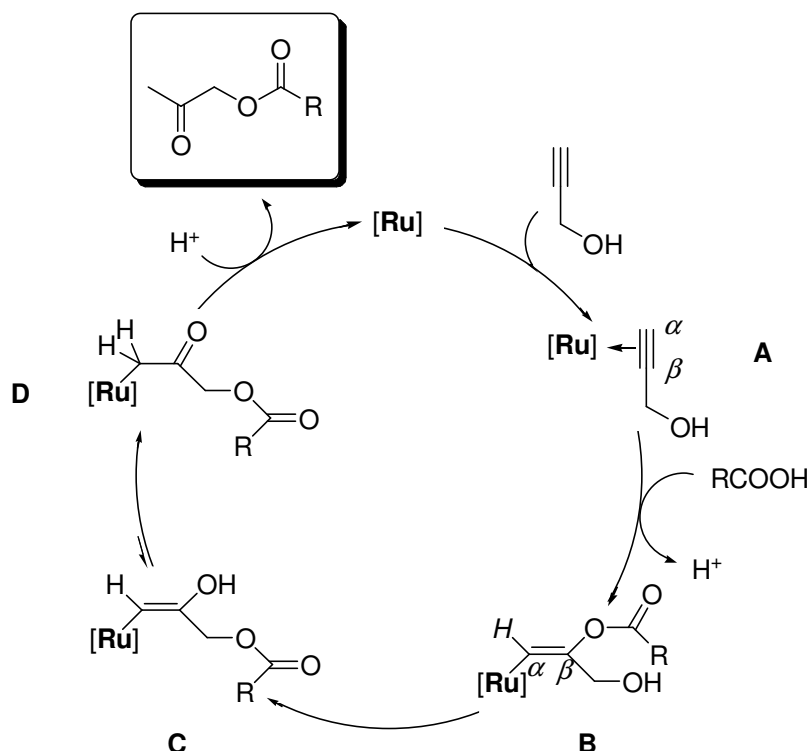


Abb. 3.4: Von Dixneuf *et al.* vorgeschlagener Mechanismus der Ruthenium-katalysierten β -Oxopropylester-Synthese (R = Alkyl, Alkenyl, Aryl).^[29]

Zunächst erfolgt eine η^2 -Koordination des Alkins an das Ruthenium-Zentrum (**A**). Das Alkin wird dadurch aktiviert, und ein nucleophiler Angriff des Carboxylats am β -Kohlenstoff kann stattfinden (**B**). Anschließend kommt es zur intramolekularen Umesterung unter Bildung einer enolischen Zwischenstufe (**C**), welche in einer Keto-Enol-Tautomerie zur entsprechenden Keto-Form (**D**) isomerisiert. Nach Protonierung wird dann der gebildete β -Oxopropylester freigesetzt.

Anzumerken ist, dass der Mechanismus den Autoren zufolge noch nicht vollständig geklärt ist. So ist beispielsweise fraglich, ob die Keto-Enol-Tautomerie komplexgebunden stattfindet oder ob zuerst das Produkt freigesetzt wird und anschließend die Isomerisierung erfolgt.^[29]

Die Ruthenium-katalysierte Darstellung von β -Oxopropylestern erfolgt unter milden Bedingungen, die erhaltenen Ausbeuten variieren in Abhängigkeit der eingesetzten Carbonsäure zwischen mäßig (RCO_2H = Fumarsäure: 30 %), moderat (RCO_2H = CBZ-geschütztes Glycin; 62 %) und exzellent (RCO_2H = Benzoesäure: 92 %).^[29]

Die Natur der eingesetzten Ruthenium-Spezies beeinflusst die Umsetzung in hohem Maße. Dies soll anhand der erhaltenen Ausbeuten bei der Umsetzung von CBZ-geschütztem Glycin mit Propargylalkohol verdeutlicht werden (**Abb. 3.5** und **Tabelle 3.1**).^[29]

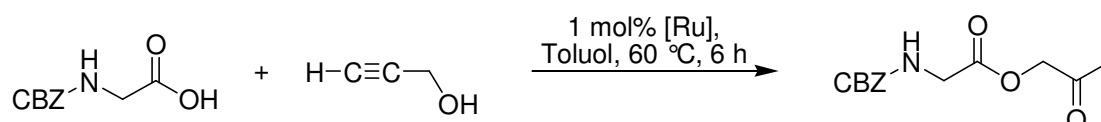


Abb. 3.5: Modellreaktion zur Bestimmung der Produktivität verschiedener [Ru]-Systeme.

Tabelle 3.1: Produktivität unterschiedlicher Ruthenium-Spezies [Ru] in der gezeigten Umsetzung (**Abb. 3.5**; die angegebene Ausbeuten beziehen sind auf eingesetztes Glycin-Derivat).

Eintrag	[Ru] =	Ausbeute [%]
a	$\text{RuCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	7
b	$(p\text{-Cymen})\text{RuCl}_2(\text{P}(\text{OPh})_3)$	6
c	$(p\text{-Cymen})\text{RuCl}_2(\text{PMe}_3)$	62
d	$(\text{C}_6\text{Me}_6)\text{RuCl}_2(\text{PMe}_3)$	61
e	$(p\text{-Cymen})\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)$	64

Während das phosphanfreie Ruthenium-Salz $[\text{RuCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}]$ (Eintrag a) nahezu inaktiv ist, werden mit den Phosphan-Ruthenium-Komplexen des Typs $[(p\text{-Cymen})\text{RuCl}_2(\text{PR}_3)]$ (c: R = Me, e: R = Ph) unabhängig von den Resten R am koordinierten Phosphan ähnliche Ausbeuten erhalten. Wird das Phosphan jedoch gegen ein Phosphit ausgetauscht (Eintrag b: R = OPh), sinkt die Produktivität des Katalysators auf das Niveau des Ruthenium-Salzes. Dagegen hat das Aren bei gleichem Phosphansubstituenten keinen signifikanten Einfluss auf die Leistungsfähigkeit des Katalysatorsystems (c: Aren = *p*-Cymen, d: Aren = C_6Me_6). Damit lässt sich festhalten, dass für die β -Oxopropylester-Synthese bevorzugt im Reaktionsmedium lösliche Ruthenium-Komplexe mit basischen (elektronenreichen) Phosphanliganden eingesetzt werden sollten.^[29]

Letztere Feststellung deckt sich nicht mit den Erkenntnissen von Goossen *et al.*, die sich mit der Ruthenium-katalysierten Darstellung von Enolestern, einer der β -Oxopropylester-

Synthese verwandten Umsetzung, beschäftigten. Die katalytisch aktive Spezies wird dabei *in-situ* aus [(*p*-Cymen)RuCl₂]₂ in Anwesenheit eines Phosphans gebildet (**Abb. 3.6**).^[30]

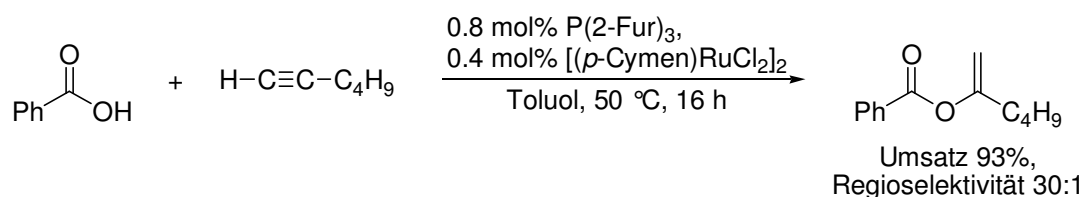


Abb. 3.6: Beispiel für eine Enolester-Darstellung nach Goossen *et al.*^[30]

Bevorzugt werden dabei Phosphane eingesetzt, die wie P(2-Fur)₃ wenig basisch (elektronen-arm) sind^[15] und über ausgeprägte π -Akzeptor-Eigenschaften verfügen, da sie höhere Umsätze/Ausbeuten liefern als etwa PPh₃.^[30] Als Grund hierfür kann eine effektivere Aktivierung des η^2 -koordinierten Alkins und damit eine erleichterte Addition der Carboxylkomponente (Stufe A, **Abb. 3.3**) angenommen werden.^[29-31]

Stepnicka *et al.* widmeten sich ebenfalls der β -Oxopropylester-Synthese, als (Prä)Katalysator verwendeten sie den (*p*-Cymen)RuCl₂-Komplex des hdpf (hdpf = 1'-Diphenylphosphanylferrocen-1-carbonsäure), welcher im weiteren mit [(hdpf)Ru] abgekürzt wird (**Abb. 3.7**).^[32]

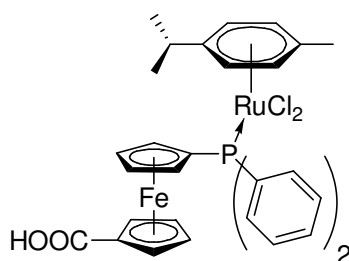


Abb. 3.7: Hdpf-basierter (Prä)Katalysator für die β -Oxopropylester-Synthese nach Stepnicka.^[32]

Ihre Studien zielten auf einen Vergleich der katalytischen Leistungsfähigkeit von freiem und immobilisiertem [(hdpf)Ru] ab. Als Träger verwendeten Stepnicka *et al.* mesoporöses MCM-41, welches zunächst mit hdpf funktionalisiert und danach mit [(*p*-Cymen)RuCl₂]₂ umgesetzt wurde. Das dadurch zugängliche [(hdpf)Ru]@MCM-41 erwies sich gegenüber freiem [(hdpf)Ru] jedoch als klar unterlegen, Aktivität und Produktivität des Systems brachen durch die Heterogenisierung dramatisch ein (84 % im Fall von [(hdpf)Ru] (a), < 20 % mit [(hdpf)Ru]@MCM-41 (b), **Abb. 3.8**).^[32]

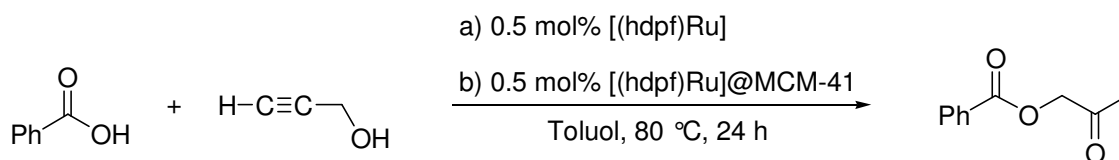


Abb. 3.8: β -Oxopropylester-Synthese nach Stepnicka *et al.*^[32]

Die Autoren erklären die geringen Umsätze von [(hdpf)Ru]@MCM-41 mit auftretenden, Propargylalkohol-verbrauchenden Nebenreaktionen, die möglicherweise zu polymeren Produkten führen und vom Trägermaterial initiiert werden. MCM-41 agiere also als „non-innocent support“.^[32] Untersuchungen zu Immobilisierung an inerten Trägern wurden von den Autoren allerdings nicht durchgeführt.

Die Untersuchungen zur β -Oxopropylester-Synthese im Rahmen dieser Arbeit verfolgen darum zwei Schwerpunkte:

Zum einen soll systematisch geklärt werden, in wie weit die katalytische Umsetzung hinsichtlich ihrer Aktivität und Produktivität von der Natur der verwendeten Phosphanliganden abhängt. Zum anderen soll ermittelt werden, wie tolerant β -Oxopropylester-Synthesen hinsichtlich einer Immobilisierung der aktiven Ruthenium-Spezies sind.

3.2 Darstellung der (*p*-Cymen)RuCl₂-Phosphan-Komplexe 7a-c/8a-c/9a-c

3.2.1 Darstellung der Carbosilan-Ferrocenylphosphan-Ruthenium-Komplexe 7a-c/8a-c

Die Darstellung der (*p*-Cymen)RuCl₂-Phosphan-Komplexe **7a-c/8a-c** erfolgte ausgehend von den unkomplexierten Carbosilan-Ferrocenylphosphanen **3a-c/4a-c** in Anlehnung an die Vorschrift von Stepnicka *et al.*^[32] Hierzu wurden **3a-c/4a-c** und eine (auf Ruthenium bezogen) äquimolare Menge [(*p*-Cymen) RuCl₂]-Dimer in Dichlormethan gelöst und zwei bis fünf Stunden bei 25 °C gerührt (**Abb. 3.9** und **3.10**).

Anschließend wurde das Lösungsmittel am Ölpumpenvakuum entfernt und die in öliger Form zurückbleibenden Produkte **7a-c/8a-c** drei bis vier Mal gewaschen. Während die Komplexe **7a-c** in Diethylether unlöslich sind, weisen **8a-c** darin eine gewisse Löslichkeit auf. Letztere wurden aus diesem Grund mit Diethylether-*n*-Pentan-Mischungen (Verhältnis 1:1) gewaschen, erstere mit reinem Diethylether. Dazu wurden die Ansätze mit den entsprechenden Lösungsmitteln versetzt, einige Minuten im Ultraschallbad behandelt und die überstehenden Lösungen anschließend durch Dekantieren entfernt.

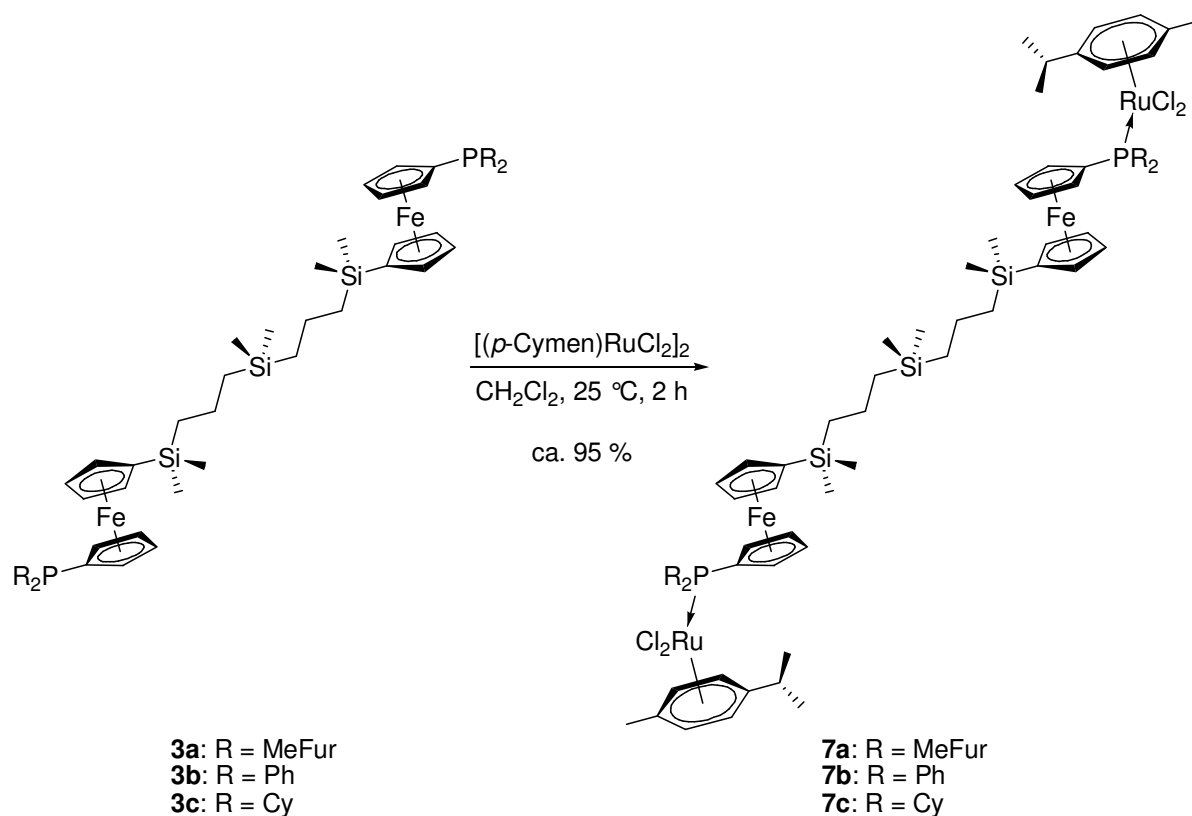


Abb. 3.9: Darstellung der (*p*-Cymen) RuCl_2 -Phosphan-Komplexe **7a-c**.

Die Produkte wurden am Ölpumpenvakuum getrocknet und der Waschvorgang erneut durchgeführt. Auf diese Weise konnten die Ruthenium-Komplexe **7a-c/8a-c** analysenrein in einer Ausbeute von ca. 95% in Form orangeroter feinpulveriger Feststoffe erhalten werden.

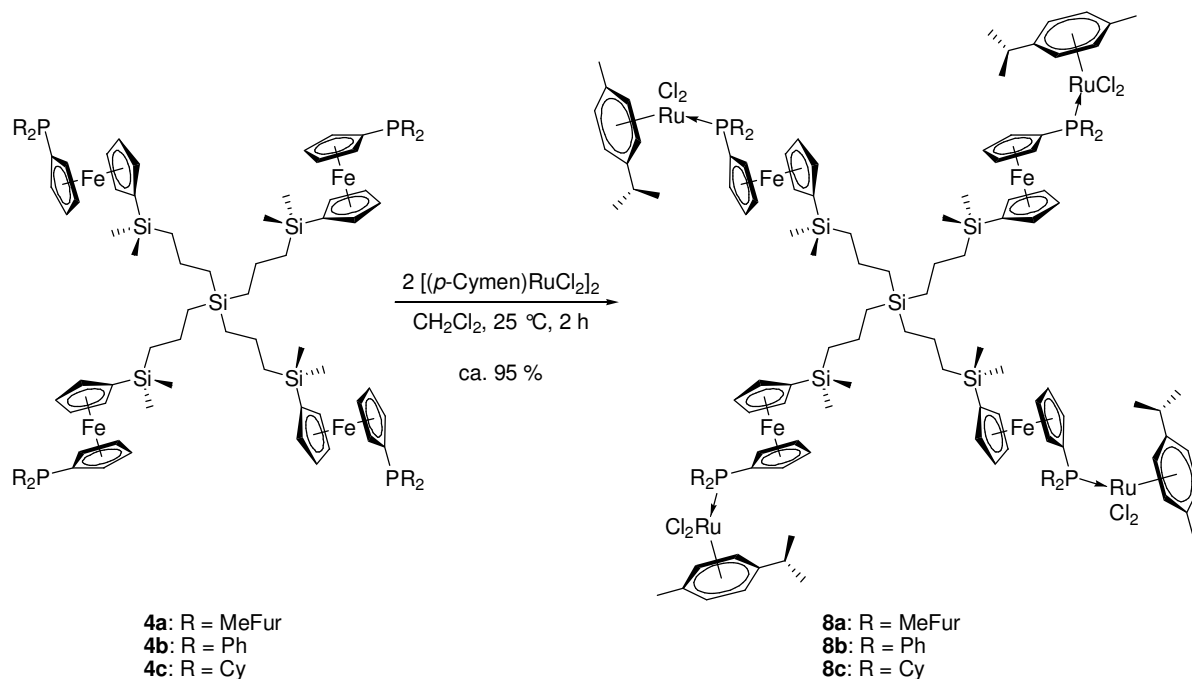


Abb. 3.10: Darstellung der (*p*-Cymen) RuCl_2 -Phosphan-Komplexe **8a-c**.

Die Moleküle **7a-c/8a-c** weisen in fester Form eine hohe Stabilität gegenüber Luftsauerstoff und -feuchtigkeit auf und können bei Raumtemperatur unbegrenzt gelagert werden. In sauerstoffhaltigen Lösungen erfolgt dagegen langsame Zersetzung (im Rahmen von Stunden).

Anzumerken ist, dass **7a-b/8a-b** erforderlichenfalls säulenchromatographisch gereinigt werden können, allerdings ist als stationäre Phase in jedem Fall Kieselgel erforderlich, da an Aluminiumoxid unverzügliche Zersetzung eintritt. Als Laufmittel bieten sich Dichlormethan-Diethylether- sowie Dichlormethan-Tetrahydrofuran-Mischungen an. Die Cyclohexylphosphan-substituierten Verbindungen **7c/8c** weisen dabei eine niedrigere Stabilität auf und zeigen beim Versuch der säulenchromatographischen Reinigung selbst bei striktem Luftausschluss Zersetzungserscheinungen.

Allen beschriebenen Ruthenium-Komplexen gemein ist die Tendenz, Lösungsmittel einzuschließen. Insbesondere gilt dies für Diethylether, Dichlormethan und Chloroform, welche teilweise selbst nach mehreren Tagen am Ölpumpenvakuum nicht vollständig entfernt werden können.

3.2.2 Darstellung der monomeren (*p*-Cymen)RuCl₂-Phosphan-Komplexe **9a-c**

Um bei den Katalyseexperimenten den Einfluss der Carbosilan-Trägerung auf Aktivität und Produktivität der Systeme zu ermitteln, wurden zu Vergleichszwecken neben den di- und tetra-substituierten Ruthenium-Komplexen **7a-c/8a-c** auch die jeweiligen monomeren Spezies **9a-c** dargestellt. Da sich Monofunktionalisierungen ausgehend von Ferrocen bisweilen schwierig gestalten,^[13,33] wurden die bereits in **Kapitel 2** beschriebenen 1-Brom-1'-phosphanylferrocene **1a-c** als Edukte gewählt (**Abb. 3.11**).

Im ersten Schritt sollte zunächst das vorhandene Bromatom *via* Halogen-Metall-Austausch und anschließender Hydrolyse entfernt werden. Dazu wurden **1a-c** in Tetrahydrofuran gelöst und bei -40 °C mit einem geringen Überschuss an *n*-Butyllithium (ca. 1.1 Eq. bezogen auf den Bromsubstituenten) versetzt. Nachdem der Halogen-Metall-Austausch vollständig abgeschlossen war (ca. 30 bis 45 Minuten Rühren in der Kälte), wurden die lithiierten Spezies durch Zugabe von Methanol protoniert und auf 25 °C erwärmt. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile am Vakuum entfernt und die erhaltenen Rohprodukte durch eine Schicht ALOX filtriert.

Auf diesem Wege konnten die monosubstituierten Ferrocenylphosphane FcPR₂ (R = MeFur (**2a**), Ph (**2b**), Cy (**2c**)) in analysenreiner Form und, bezogen auf **1a-c**, in quantitativer Ausbeute erhalten werden.

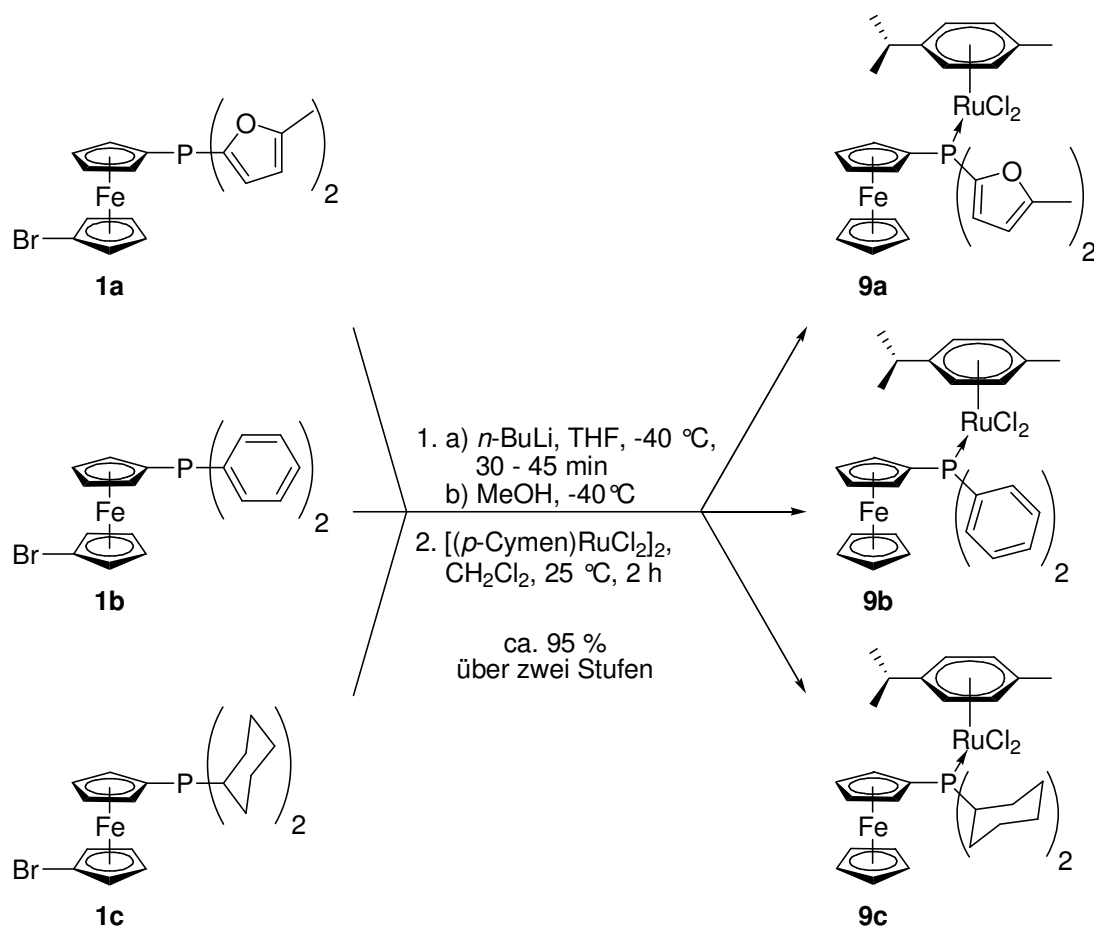


Abb. 3.11: Darstellung der monomeren (*p*-Cymen)RuCl₂-Phosphan-Komplexe **9a-c**.

Ohne weitere Aufreinigung wurden **2a-c** dann in Analogie zur Vorgehensweise im Fall der Verbindungen **7a-c/8a-c** in die monomeren heterobimetallischen Ruthenium-Komplexe **9a-c** überführt. Aufgrund ihrer Löslichkeit in Diethylether wurden die jeweiligen Rohprodukte dabei jedoch mit *n*-Pentan gewaschen. Die gewünschten Produkte **9a-c** konnten dadurch analysenrein und in Gesamtausbeuten von ca. 95 % (bezogen auf **1a-c**) in Form roter/rotoranger feinpulveriger Feststoffe zugänglich gemacht werden.

3.2.3 Darstellung der Selenophosphane **10a-c**

Nach Allen und Taylor lassen sich die Donoreigenschaften von Phosphanen anhand der $^1J(^{31}\text{P}-^{77}\text{Se})$ -Kopplungskonstanten, welche in einfacher Art und Weise den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren entsprechender Selenophosphane entnommen werden kann, quantifizieren.^[34]

Die beschriebene Methodik ist allgemein anerkannt,^[35] besteht durch die Einfachheit der Durchführung und sollte in hohem Maße geeignet sein, die im Rahmen der Untersuchungen zur β -Oxopropylester-Synthese eingesetzten Phosphane hinsichtlich ihrer elektronischen Ligandeneffekte einzuordnen.

Darum wurden ausgehend von den Ferrocenylphosphanen **2a-c**, die als Monomereinheiten der Verbindungen **3a-c/4a-c** aufgefasst werden können, die entsprechenden Selenophosphate **10a-c** dargestellt. Hierzu wurden **2a-c** in Toluol gelöst und mit einem Überschuss an elementarem Selen umgesetzt (Abb. 3.12).

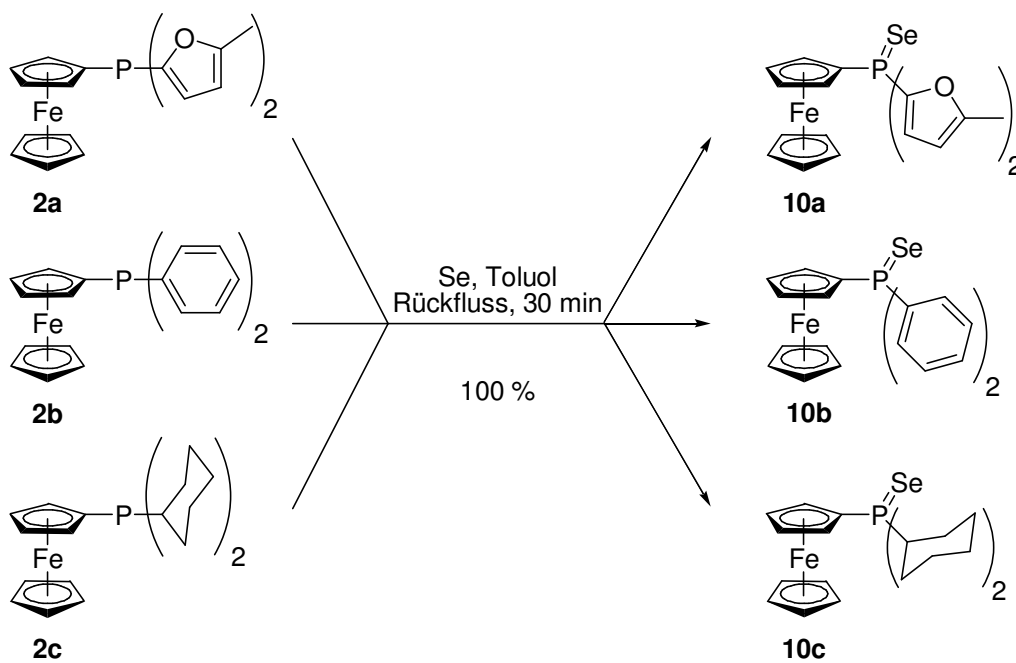


Abb. 3.12: Darstellung der Selenophosphate **10a-c**.

Um die vollständige Umsetzung der Phosphate zu gewährleisten, wurden die Reaktionslösungen jeweils für 30 Minuten zum Rückfluss erhitzt, auf 25 °C abgekühlt und unumgesetztes suspendiertes Selen-Pulver durch Filtration durch Kieselgur abgetrennt. Die Selenophosphate **10a-c** wurden nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum analysenrein und in quantitativer Ausbeute erhalten.

3.3 Charakterisierung der neu dargestellten Verbindungen

Die Selenophosphate **10a-c** wurden $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch untersucht, anhand der erhaltenen $^1J(^{31}\text{P}-^{77}\text{Se})$ -Kopplungskonstanten erfolgte dann eine Einordnung hinsichtlich der jeweiligen elektronischen Ligandeneigenschaften. Die neu dargestellten Ruthenium-Komplexe **7a-c/8a-c/9a-c** wurden elementaranalytisch, IR- und umfangreich NMR-spektroskopisch charakterisiert.

3.3.1 Charakterisierung der Selenophosphane **10a-c**

Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Selenide **10a-c** weisen erwartungsgemäß jeweils ein Singulett mit charakteristischen ^{77}Se -Satelliten auf. Verglichen mit den P(III)-Verbindungen **2a-c** erscheinen die Signale um 50 - 60 ppm zu tiefem Feld verschoben (**Tabelle 3.2**, **Abb. 3.13**).

Tabelle 3.2: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Verschiebungen von **2a-c** und **10a-c** und $^1J_{\text{PSe}}$ -Kopplungskonstanten (101.25 MHz, CDCl_3).

	δ [ppm] 2	δ [ppm] 10	$^1J_{\text{PSe}}$ [Hz]
a	-65.5	-7.2	756
b	-17.7	+30.8	733
c	-8.4	+48.8	699

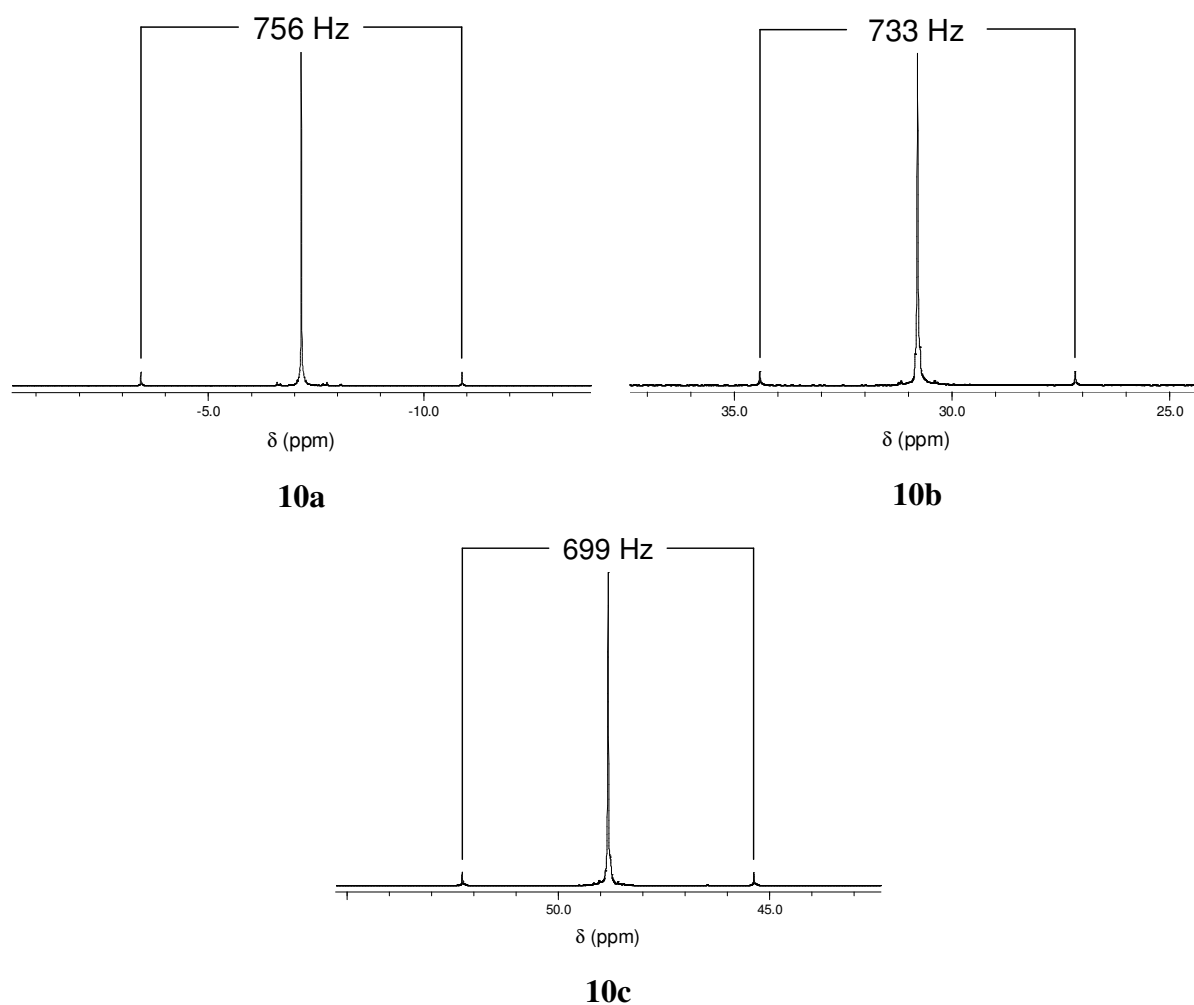


Abb. 3.13: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Selenophosphane **10a-c** (101.25 MHz, CDCl_3).

Die erhaltenen $^1J_{PSe}$ -Kopplungskonstanten unterscheiden sich deutlich voneinander, nehmen von **10a** nach **10c** hin ab und folgen einem klaren Trend. Allen und Taylor konnten feststellen, dass Selenide basischer, stark σ -donierender Phosphane im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum vergleichsweise kleine Werte für $^1J_{PSe}$ liefern, während weniger basische, schwächer σ -donierende Phosphane große Werte aufweisen.^[34,35a]

Anhand der $^1J_{PSe}$ -Kopplungskonstanten von **10a-c** ist klar ersichtlich, dass die Natur von Phosphanen des Typs FcPR_2 bei ansonsten identischen Strukturmerkmalen in hohem Maße durch Variation der Reste R beeinflussbar ist. So handelt es sich bei den Cyclohexyl-substituierten Ferrocenylphosphanen **2c/3c/4c** um starke σ -Donor-Liganden (vgl.: $\text{Se}=\text{P}(\text{4-MeO-C}_6\text{H}_4)_3$: $^1J_{PSe} = 710 \text{ Hz}$),^[35a] während die weniger basischen Methylfurylphosphane **2a/3a/4a** einen wesentlich geringeren σ -Donor-Charakter aufweisen (vgl.: $\text{Se}=\text{P}(\text{4-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4)_3$: $^1J_{PSe} = 765 \text{ Hz}$).^[35b] Die Phenylphosphane **2b/3b/4b** liegen erwartungsgemäß zwischen beiden und liefern einen $^1J_{PSe}$ -Wert, der nahezu identisch ist mit dem für PPh_3 ($^1J_{PSe} = 732 \text{ Hz}$).^[34]

3.3.2 Charakterisierung der Ruthenium-Komplexe **7a-c/8a-c/9a-c**

Wie im Fall der Carbosilan-Ferrocenylphosphan-Sulfide **5a-c/6a-c** (**Kapitel 2**) stellt die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie die effektivste Methode zum Nachweis der Koordination der Phosphoratome von **2a-c/3a-c/4a-c** dar. Durch die Komplexierung einer $[(p\text{-Cymen})\text{RuCl}_2]$ -Einheit erscheinen ihre Signale um ca. 25 bis 60 ppm zu tiefem Feld verschoben und liegen damit in einem Bereich, der für derartige Komplexe erwartet werden kann (**Abb. 3.14** und **Tabelle 3.3**).^[32]

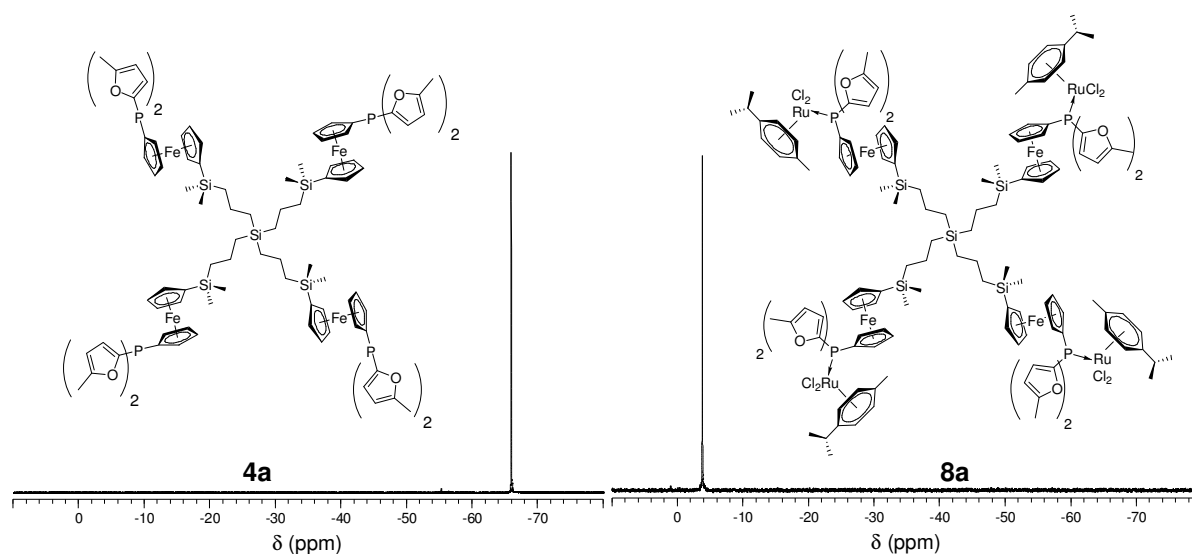


Abb. 3.14: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **4a** und **8a** (101.25 MHz, CDCl_3).

Tabelle 3.3: ^{31}P -NMR-Verschiebungen von **7a-c/8a-c/9a-c** (101.25 MHz, CDCl_3).

Verbindung	δ [ppm]	Verbindung	δ [ppm]	Verbindung	δ [ppm]
7a	-3.7	8a	-3.8	9a	-3.8
7b	18.1	8b	18.1	9b	18.4
7c	16.5	8c	16.3	9c	16.6

Dagegen unterscheiden sich die $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Verschiebungen der Ruthenium-Komplexe **7a-c/8a-c** nur unwesentlich von denen der unkomplexierten Carbosilane **3a-c/4a-c**. Eine erfolgte Koordination an das $[(p\text{-Cymen})\text{RuCl}_2]$ -Fragment kann aus den entsprechenden Spektren nicht abgelesen werden.

Auffällig an den ^1H -NMR-Spektren der dargestellten Ruthenium-Komplexe ist der Umstand, dass die Signale in der Regel nicht vollständig aufgelöst werden, sondern in Form verbreiteter Singulets in Erscheinung treten. Lediglich im Fall sehr verdünnten NMR-Proben (≤ 5 mg Substanz pro 0.7 mL CDCl_3) lassen sich Aufspaltungen beobachten. Dieses Phänomen erweist sich als unabhängig von der Molekülgröße - die Verbindungen **8a-c** weisen Molmassen von über 3000 auf - und wird selbst bei den monomeren $[(p\text{-Cymen})\text{RuCl}_2]$ -Verbindungen **9a-c** beobachtet (Abb. 3.15).

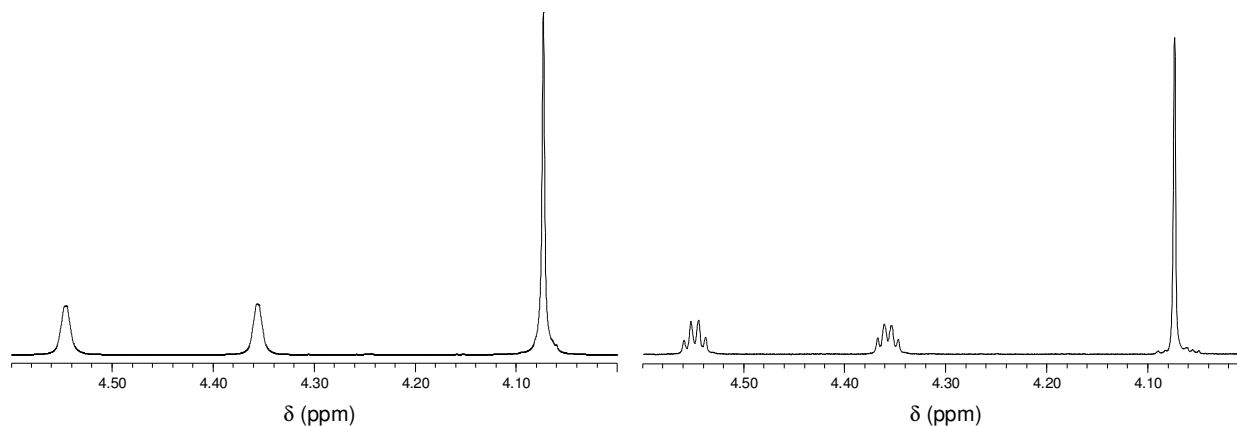


Abb. 3.15: Ferrocenylbereich des ^1H -NMR-Spektrums von **9a**; links: Probenkonzentration ca. 50 mg/0.7 mL, rechts: ca. 5 mg/0.7 mL (jeweils 500.3 MHz, CDCl_3).

Im Vergleich zu den Ausgangsverbindungen **2a-c/3a-c/4a-c** zeigt sich, dass die Änderungen der ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signalsätze des Ligandenteils hinsichtlich Signalform und -lagen jeweils ähnlichen Tendenzen folgen. Insbesondere ergeben sich deutliche Parallelen zu den Sulfiden **5a-c/6a-c**, welche wie die Ruthenium-Komplexe **7a-c/8a-c/9a-c** vierfach-substituierte Phosphoratome aufweisen. Zusätzlich wird stets das Signalmuster der angebundenen $[(p\text{-Cymen})\text{RuCl}_2]$ -Einheit beobachtet.

Bis auf wenige Ausnahmen zeigt sich die Lage und Aufspaltung der Resonanzsignale von **7a-c/8a-c** weitgehend unabhängig vom Verzweigungsgrad der Moleküle.

Wie die Sulfidierung der Phosphoratome von **3a-c/4a-c** übt auch die Koordination des Ruthenium-Zentrums keinen signifikanten Einfluss auf die $^1\text{H}/^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Verschiebungen des aliphatischen Carbosilan-Grundgerüsts von **7a-c/8a-c** aus. Dagegen weisen die Ferrocenylbereiche in den ^1H -NMR-Spektren in Abhängigkeit von den organischen Resten am Phosphorzentrum mitunter deutliche Unterschiede gegenüber **3a-c/4a-c** auf. Am geringsten fallen diese bei den Methylfurylphosphanen **7a/8a** aus. Mit Ausnahme des Signals der zum P-Atom *ortho*-ständigen Ferrocenylprotonen, welches gegenüber dem der unkomplexierten Phosphane um 0.1 (**8a**) bis 0.15 ppm (**7a**) zu tiefem Feld verschoben ist, werden die übrigen durch die Komplexbildung in Form und Lage nur wenig beeinflusst. Dagegen zeigen die Phenylphosphan-Komplexe **7b/8b** deutliche Signalverschiebungen (Abb. 3.16).

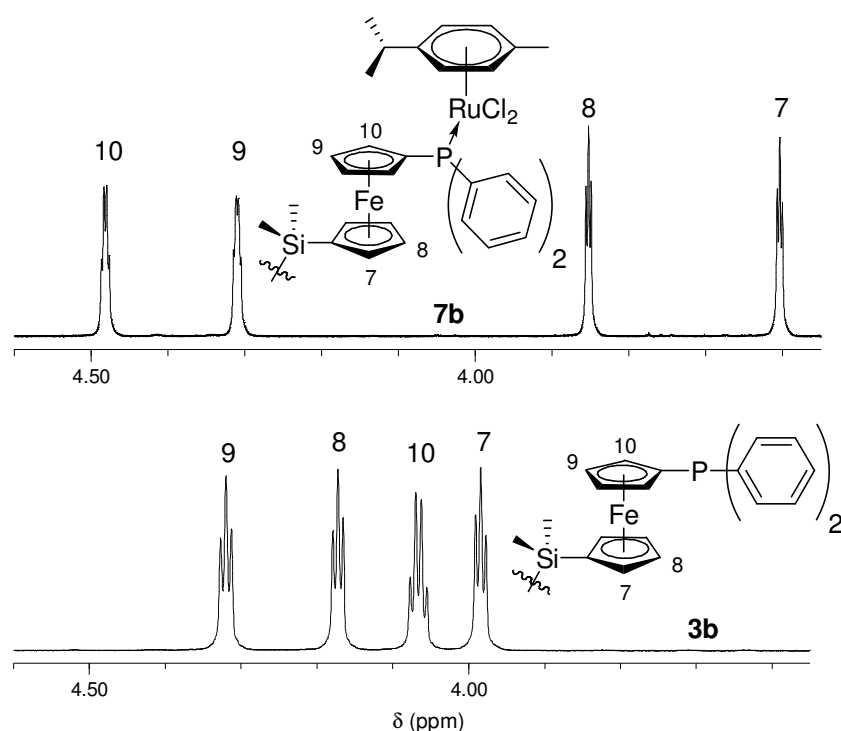


Abb. 3.16: Vergleich des Ferrocenylbereichs der ^1H -NMR-Spektren von **3b** (unten, 250.13 MHz, CDCl_3) und **7b** (oben) (500.3 MHz, CDCl_3).

So erfahren die ^1H -NMR-Resonanzsignale des Silicium-substituierten Cyclopentadienylrings (H-7, H-8) jeweils Verschiebungen von ca. 0.4 ppm zu hohem Feld, während das Signal der zum Phosphoratom *ortho*-ständigen Wasserstoffatome (H-10) um 0.4 ppm Tieffeld-verschoben auftritt. H-9 ändert seine Lage nicht, zeigt aber eine Kopplung zum Phosphoratom ($^4J_{\text{PH}}=1.5$ (**7b**) bzw. 1.3 Hz (**8b**)).

Die Ursache für die signifikante Hochfeldverschiebung von H-7 und H-8 ist weniger in der Komplexierung der Phosphoratome von **7b/8b** zu sehen, da die entsprechenden Sulfide **5b/6b** dieses Phänomen nicht zeigen. Vielmehr scheinen **7b/8b** im Gegensatz zu **7a/8a** in Lösung in Konformationen vorzuliegen, bei denen der Silicium-substituierte Cyclopentadienyl-Ring durch die organischen Reste am Phosphoratom effektiv abgeschirmt wird.

Die Ruthenium-Komplexe **7c/8c** mit ihren aliphatischen Cyclohexylresten zeigen erwartungsgemäß keine Tendenzen, die auf eine verstärkte Abschirmung des Silicium-substituierten Ferrocenylrings hindeuten, vielmehr weisen alle betrachteten Signale Verschiebungen zu tiefem Feld auf (Abb. 3.17).

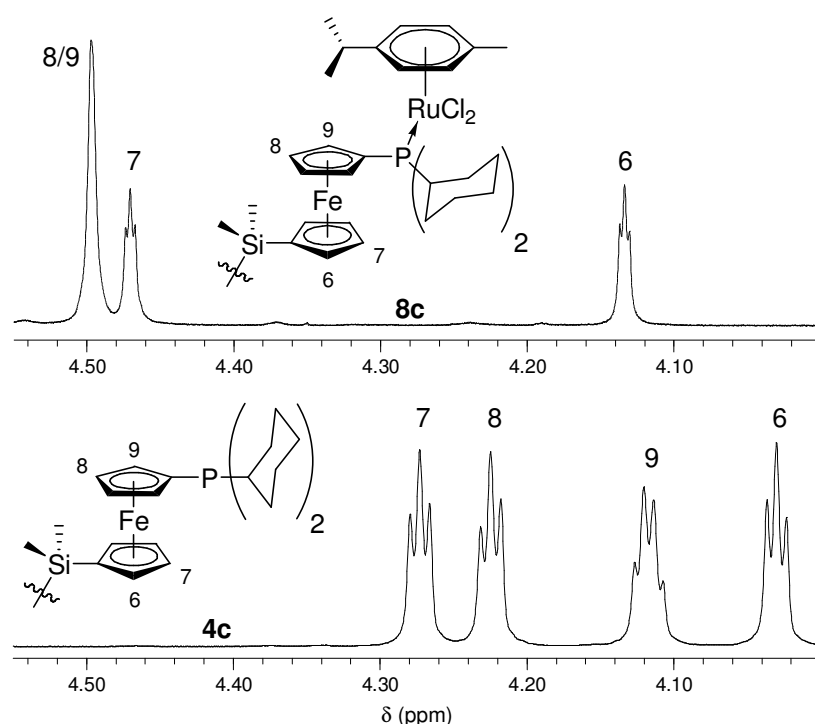


Abb. 3.17: Vergleich des Ferrocenylbereichs der ^1H -NMR-Spektren von **4c** (unten, 250.13 MHz) und **8c** (oben, 500.3 MHz) (jeweils CDCl_3).

Am deutlichsten zeigt sich dies bei dem Signal für H-9, den Protonen in *ortho*-Stellung zum Phosphoratom ($\Delta\delta = 0.4$ ppm). Einhergehend mit der Verschiebung von H-8 ergibt sich eine Isochronie der Signale des Phosphor-substituierten Cyclopentadienylrings, Aufspaltungen werden hier im Gegensatz zu H-6 und H-7 nicht mehr aufgelöst.

Die organischen Phosphansubstituenten von **7a-c/8a-c** zeigen sich in den ^1H -NMR-Spektren ähnlich wie die der Sulfide **5a-c/6a-c**, es wird stets eine deutliche Tieffeld-Verschiebung derjenigen Resonanzsignale, die von dem Phosphoratom benachbarten Protonen hervorgerufen werden, beobachtet.

Im Fall der Methylfurylreste von **7a/8a** bedeutet dies eine Verschiebung des Signals der zum Phosphoratom α -ständigen Protonen um ca. 0.4 ppm zu tiefem Feld, während das Signal des benachbarten β -Wasserstoffs lediglich um ca. 0.15 ppm Tieffeld-verschoben erscheint. Die HH- und PH-Kopplungskonstanten ändern sich im Vergleich zu **3a/4a** nur unwesentlich.

Die ^1H -NMR-Signale der Phenylgruppen von **7b/8b** erscheinen verglichen mit den unkomplexierten Phenylphosphanen **3b/4b** ebenfalls zu tiefem Feld verschoben. Da auch hier das Signal der *ortho*-Protonen am stärksten beeinflusst wird ($\Delta\delta$ ca. 0.5 ppm), können sie deutlich von den *meta*- und *para*-Resonanzsignalen unterschieden werden (H-12 bzw H-13/14 in Abb. 3.18).

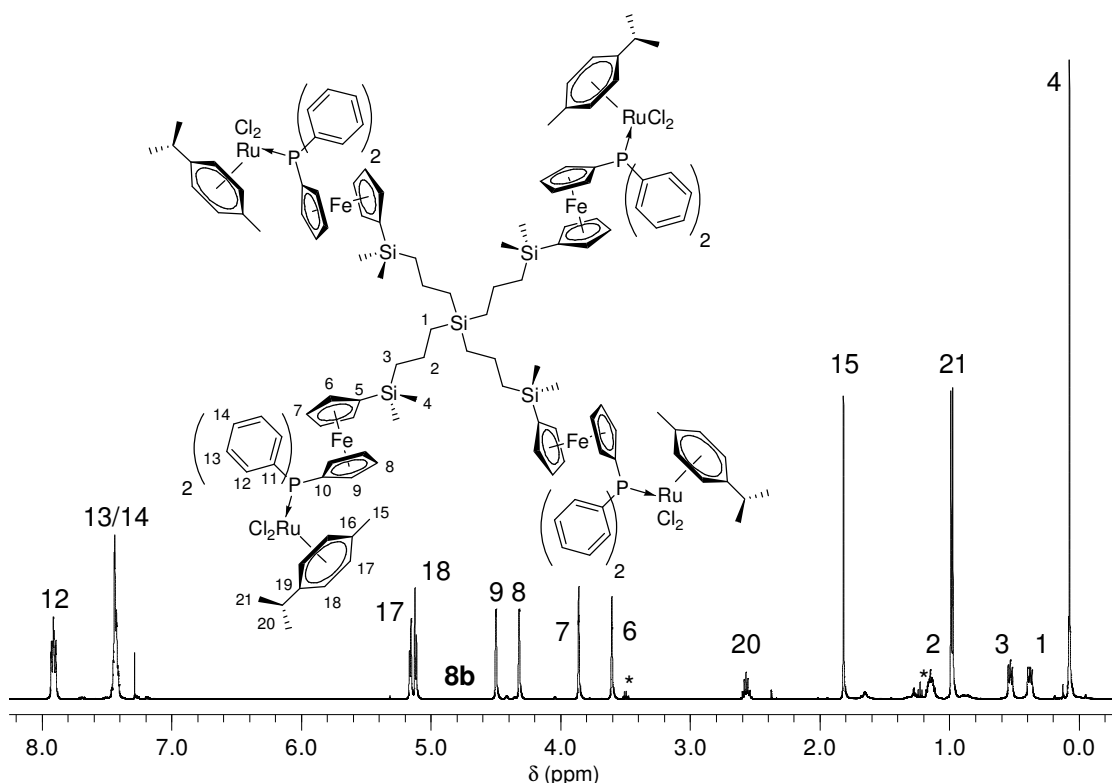


Abb. 3.18: ^1H -NMR-Spektrum des Ruthenium-Komplexes **8b** (500.3 MHz, CDCl_3); *) Et_2O .

Die Cyclohexylsubstituenten von **7c/8c** liefern ein komplexes Signalmuster zwischen ca. 1.2 und 2.6 ppm (Abb. 3.19 und 3.20).

Da dieses im Gegensatz zu dem der unkomplexierten Phosphane **3c/4c** deutlich weniger Signalüberschneidungen aufweist, können hier insbesondere durch Aufnahme von HC-gs-HSQC-Spektren individuelle Signale zugeordnet werden. Eine Bestimmung der jeweils diastereotopen Seite der Cyclohexylringe wurde nicht vorgenommen, im exemplarisch aufgeführten Fall des tetrameren Ruthenium-Komplexes **8c** wurden die Konnektivitäten (H-12 - C-12 - C-14 - H-14 bzw. H-13 - C-13 - C-15 - H-15) darum nicht ermittelt.

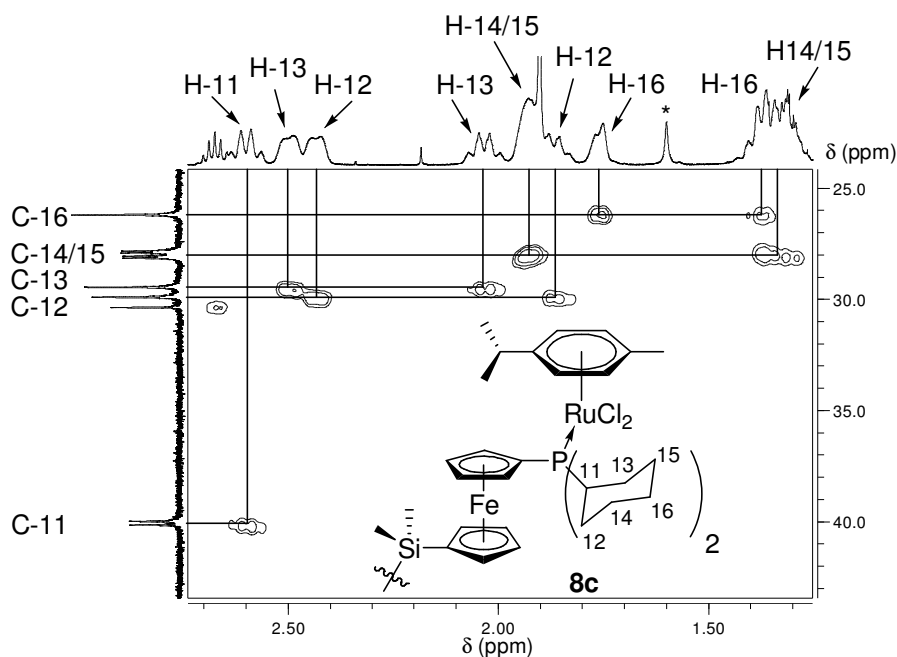


Abb. 3.19: Cyclohexylsignale im 2D-HC-gs-HSQC-Spektrum von **8c** (CDCl_3); *) H_2O .

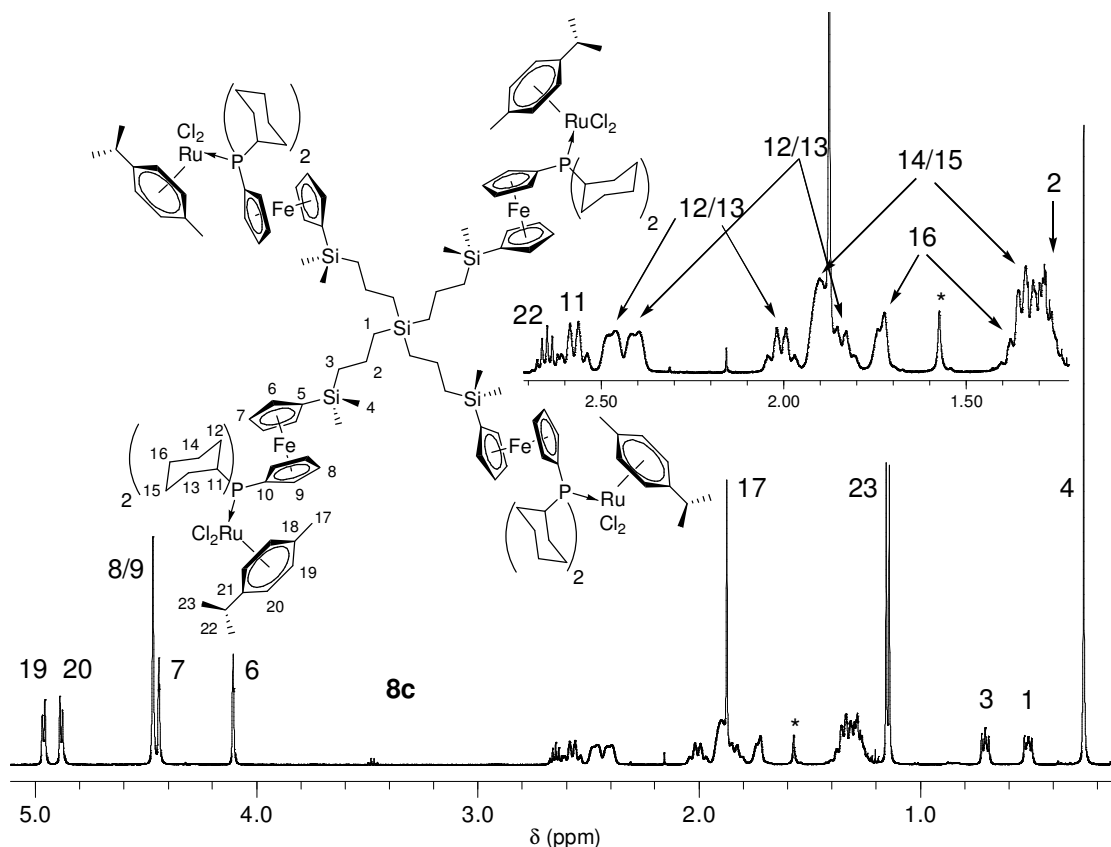


Abb. 3.20: ^1H -NMR-Spektrum des Ruthenium-Komplexes **8c** (500.3 MHz, CDCl_3); *) H_2O .

Es wird deutlich, dass für H-12 sowie H-13 je zwei isolierte Signale, die jeweils ein (axiales bzw. äquatoriales) Proton repräsentieren, beobachtet werden. Die Signale für die axialen bzw. äquatorialen Wasserstoffatome von H-14 und H-15 werden nicht individuell aufgelöst, sie

erscheinen in Form zweier Multipletts. H-16 liefert zwei Resonanzsignale, von welchen nur eine isoliert beobachtet werden kann.

Die [(*p*-Cymen)RuCl₂]-Gruppe von **7a-c/8a-c** liefert in den ¹H-NMR-Spektren im aliphatischen Bereich ein Singulett für den Methyl- und ein Dublett/Septett (³*J*_{HH} stets ca. 7 Hz) für den *i*-Propylsubstituenten sowie signifikant zu hohem Feld verschobene, verbreiterte Signale für das aromatische AA'BB'-Spinsystem (**Tabelle 3.4**).

Tabelle 3.4: ¹H-NMR-Verschiebungen der [(*p*-Cymen)RuCl₂]-Einheit von **8a-c**.

Verbindung	$\delta(\text{CH}_3)$ [ppm]	$\delta(\text{H}_{ortho}\text{-CH}_3)$ [ppm]	$\delta(\text{H}_{meta}\text{-CH}_3)$ [ppm]	$\delta(\text{H}_3\text{C-CH})$ [ppm]	$\delta(\text{H}_3\text{C-CH})$ [ppm]
8a	1.85	5.39	5.26	2.73	1.07
8b	1.79	5.13	5.09	2.55	0.96
8c	1.88	4.96	4.82	2.65	1.15

Die ¹H-NMR-Verschiebungen der Ruthenium-Einheit erweisen sich als unabhängig vom Verzweigungsgrad der Komplexe **7a-c/8a-c**, zeigen aber eine deutliche Tendenz hinsichtlich der chemischen Verschiebungen der aromatischen Resonanzsignale. Einhergehend mit der Zunahme der Basizität der zugrunde liegenden Phosphane erscheinen diese zunehmend zu hohem Feld verschoben (siehe hierzu **Abb. 3.18, 3.20 und 3.21**).

Die für die Ruthenium-Komplexe **7a-c/8a-c** beschriebenen Phänomene in den ¹H-NMR-Spektren gelten analog auch für die monomeren Spezies **9a-c**. Da es sich bei diesen um monofunktionalisierte Ferrocene handelt, treten im aliphatischen Bereich der ¹H-NMR-Spektren von **9a-c** naturgemäß keine Signale für die Carbosilan-Einheiten auf, im Ferrocenylbereich der Spektren wird statt eines Signalsatzes für den Silicium-substituierten Ring ein dominierendes Singulett für den unsubstituierten Cyclopentadienyl-Ring beobachtet. Darüber hinaus erweisen sich die Spektren von **9a-c** als nahezu deckungsgleich mit denen der jeweils entsprechenden Verbindungen **7a-c/8a-c** (**Abb. 3.21**).

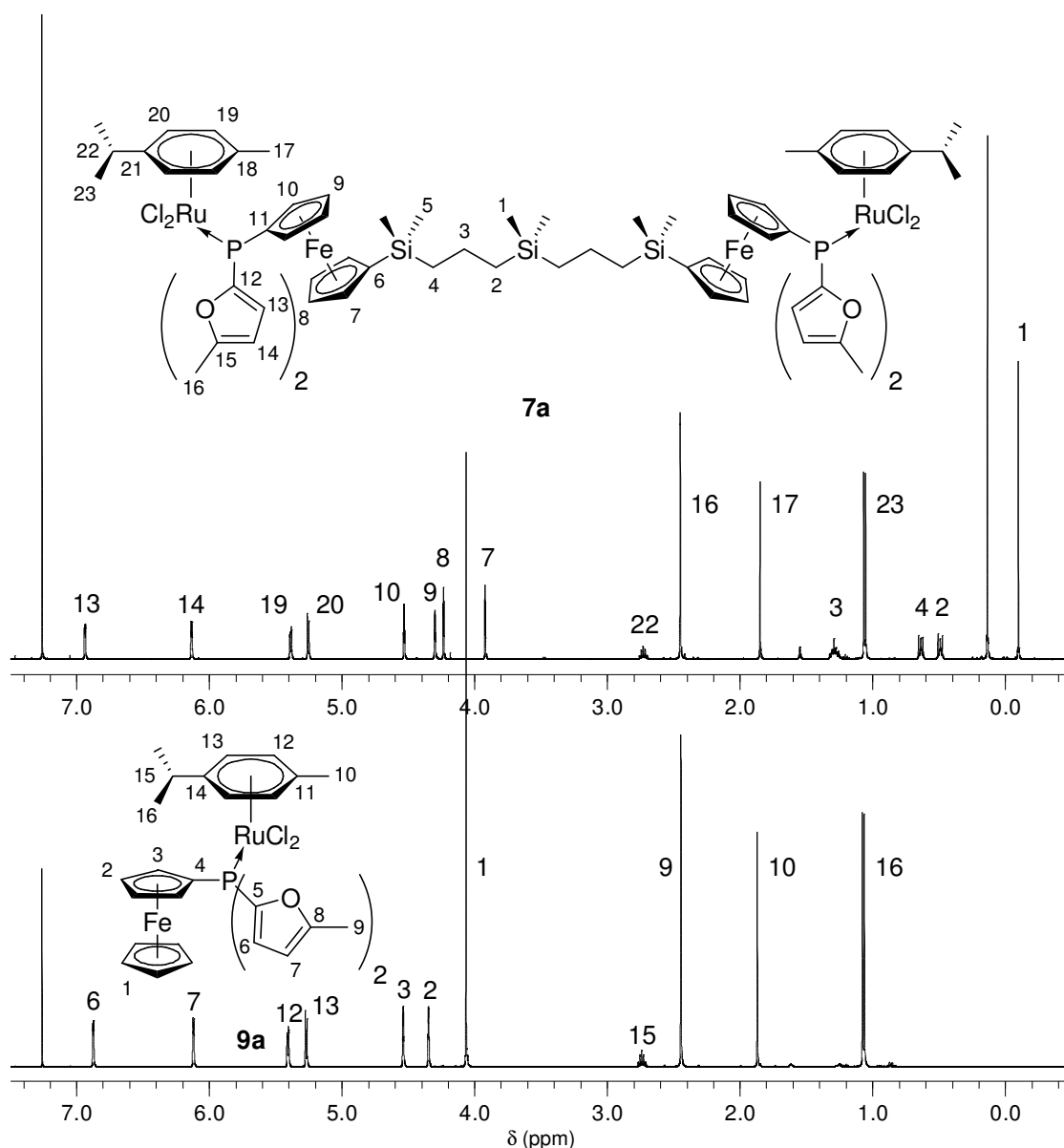


Abb. 3.21: ^1H -NMR-Spektren von **7a** (oben) und **9a** (unten) (jeweils 500.3 MHz, CDCl_3).

Entsprechend ihrer Struktur und Symmetrie enthalten die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Ferrocenylphosphan-Ruthenium-Komplexe **7a-c/8a-c/9a-c** zwischen 15 und 24 Signale, die teilweise durch Spin-Spin-Kopplung mit dem ^{31}P -Atomkern aufgespalten sind. Davon stammen jeweils 7 von der $[(p\text{-Cymen})\text{RuCl}_2]$ -Einheit.

Allgemein lässt sich dabei feststellen, dass die Komplexierung keinen bedeutenden Einfluss auf die chemischen Verschiebungen der von den Phosphanliganden herrührenden Resonanzsignale ausübt. Überwiegend weisen lediglich die zu den Phosphor-Atomen *ipso*-ständigen Kohlenstoffatome bisweilen deutlich veränderte Signallagen auf.

Bei den Methylfurylphosphan-Ruthenium-Komplexen **7a/8a** erfahren die zum Silicium-Atom β -ständigen Ferrocenyl-Kohlenstoffe (C-8 im Fall von **7a**, siehe **Abb. 3.22**) eine Tieffeldver-

schiebung um ca. 2 ppm, ihr Signal ist damit nahezu isochron mit dem der entsprechenden α -Kohlenstoffatome C-7.

Auch die Signale der zum Phosphoratom *ipso*-ständigen Ferrocenyl-Kohlenstoffe (C-10 bei **8a**) erfahren eine Verschiebung zu tiefem Feld, diese beträgt 1.2 ppm bei **8a** und 1.5 ppm im Fall von **7a**. Wesentlich deutlicher fällt diese Tendenz jedoch bei dem entsprechenden ^{13}C -NMR-Signal der Methylfurylreste aus (C-11 in **Abb. 3.22**), hier erscheint das *ipso*-Kohlenstoffatom gegenüber dem der unkomplexierten Phosphane **3a/4a** um ca. 6 ppm zu tiefem Feld verschoben.

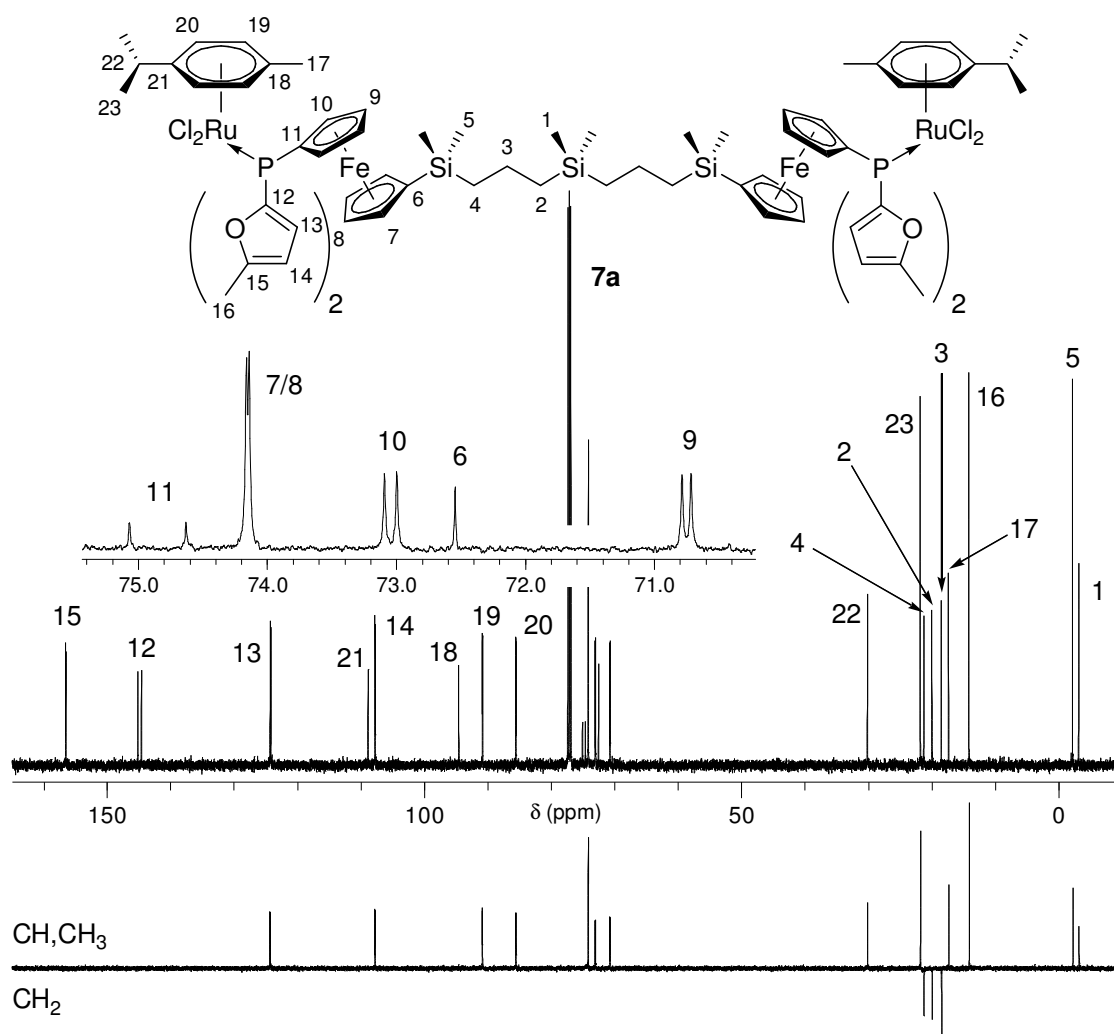


Abb. 3.22: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR- und DEPT(135)-Spektrum von **7a** (125.81 MHz, CDCl_3).

Die Veränderungen der Signallagen in den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **7b/8b**, die durch die Komplexierung der [(p-Cymen)RuCl₂]-Einheit durch die Phenylphosphane **3b/4b** hervorgerufen werden, zeigen sich geringer als im Fall von **7a/8a**, lediglich die Resonanzsignale der zum Si-Atom β -ständigen Ferrocenyl-Kohlenstoffe sowie die in α -Stellung zum Phosphor weisen Tieffeldverschiebungen um 2 ppm auf, die der zum P-Atom *ipso*-ständigen um 3 ppm.

Anhand der $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Cyclohexylphosphan-Ruthenium-Komplexe **7c/8c** wird deutlich, dass vor allem die Kohlenstoffe in *ipso*-Stellung zum Phosphoratom Veränderungen hinsichtlich ihrer Signallagen zeigen. Im Vergleich zu **3c/4c** erscheinen C-10 und C11 (siehe **Abb. 3.23**) jeweils um ca. 5.5 bzw. 6.5 ppm zu tiefem Feld verschoben.

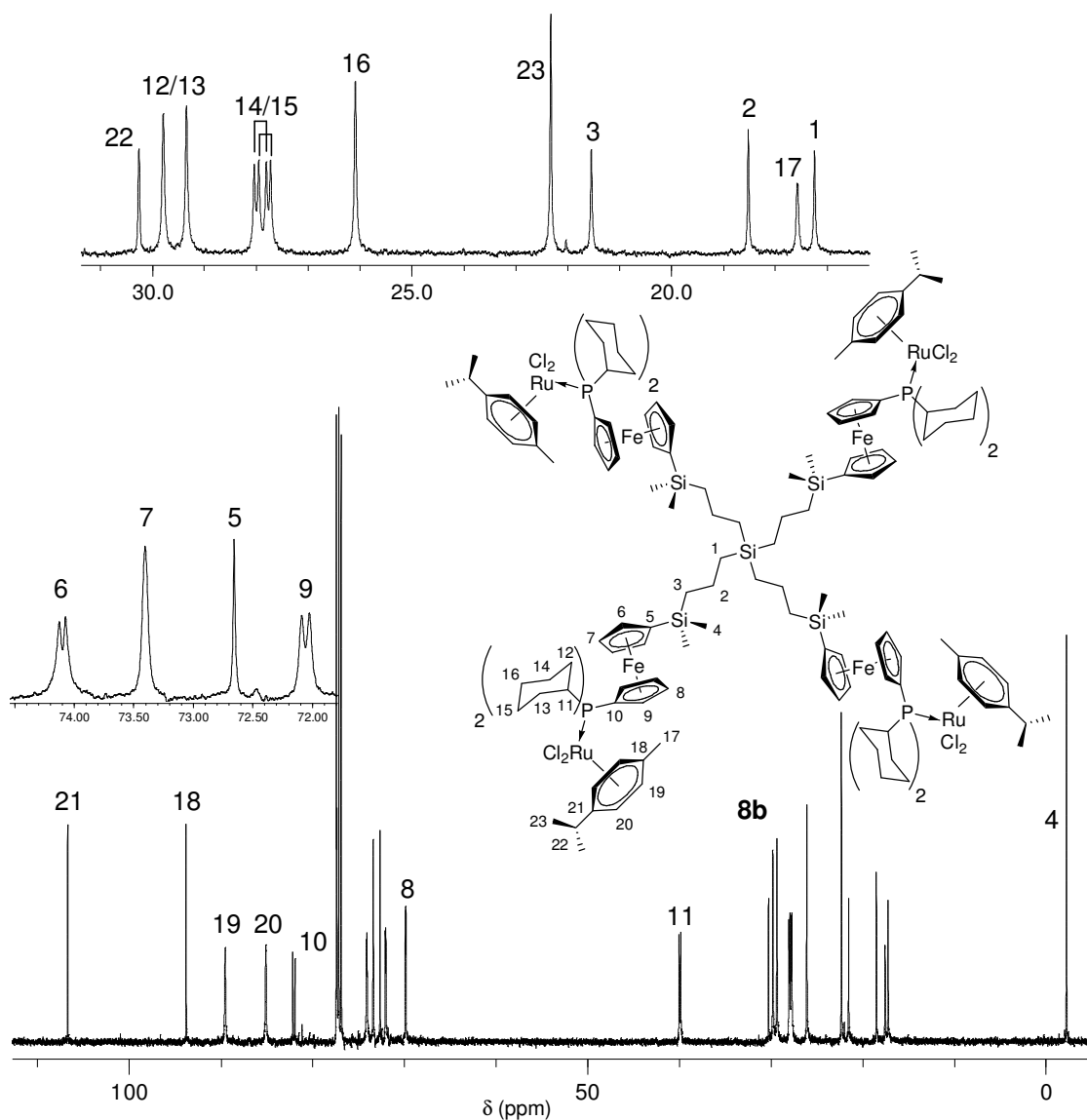


Abb. 3.23: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **8c** (125.81 MHz, CDCl_3).

Wesentlich deutlicher als die Signallagen des Ferrocenylphosphan-Teils der Ruthenium-Komplexe **7a-c/8a-c** werden die PC-Kopplungskonstanten durch die Komplexbildung beeinflusst. Wie für vierbindigen Phosphane typisch, zeigen alle zum Phosphoratom *ipso*-ständigen Kohlenstoffatome große Dublett-Aufspaltungen.^[23] Die Werte für $^1J_{\text{PC}}$ fallen zwar durchwegs kleiner aus als im Fall der Phosphan-Sulfide **5a-c/6a-c** (siehe hierzu **Kapitel 2**), liegen aber überwiegend noch beträchtlich über denen der freien Phosphane **3a-c/4a-c** (**Tabelle 3.5**).

Tabelle 3.5: Vergleich der $^1J_{PC}$ -Kopplungskonstanten der Phosphane **3a-c/4a-c** mit denen der entsprechenden Ruthenium-Komplexe **7a-c/8a-c**.

	3a/4a	7a/8a	3b/4b	7b/8b	3c/4c	7c/8c
$^1J_{PC, \text{ Ferrocen}}$ [Hz]	5	55	7	49	17	30
$^1J_{PC, \text{ org. Rest}}$ [Hz]	5	74	10	47	12	20

Wie bei den Sulfiden **5a-c/6a-c** nimmt die Kopplungskonstante $^1J_{PC}$ mit Zunahme der Basizität der zugrunde liegenden Phosphane ab, besonders augenfällig ist hier der Wert für den Cyclohexyl-*ipso*-Kohlenstoff, der nur wenig über dem der unkomplexierten Moleküle **3c/4c** liegt.

Einhergehend mit der Vergrößerung der $^1J_{PC}$ -Kopplungskonstante nehmen die Werte für $^2J_{PC}$ ab, die von $^3J_{PC}$ dagegen zu. Dies hat zur Folge, dass z.B. bei den Phenylphosphan-Ruthenium-Komplexen **7b/8b** $^2J_{PC}$ und $^3J_{PC}$ jeweils nahezu identische Werte liefern (**Tabelle 3.6**).

Tabelle 3.6: Vergleich der $^2J_{PC}$ -/ $^3J_{PC}$ -Kopplungskonstanten von **3b/4b** mit denen von **7b/8b**.

	$^3J_{PC, \text{ Ferrocen}}$ [Hz]	$^2J_{PC, \text{ Ferrocen}}$ [Hz]	$^2J_{PC, \text{ Phenyl}}$ [Hz]	$^3J_{PC, \text{ Phenyl}}$ [Hz]
3b/4b	3/4	15	19	7
7b/8b	8	11/10	10/9	10

Am deutlichsten ausgeprägt ist die Verringerung der $^2J_{PC}$ -Kopplungskonstanten im Fall der Ruthenium-Komplexe **7c/8c**, da hier die Cyclohexyl-Kohlenstoffatome in *ortho*-Stellung zum Phosphoratom (C-12/C-13 in **Abb. 3.23**) keinerlei Aufspaltung mehr zeigen und in Form zweier Singulets auftreten (vgl.: **3c/4c**: $^2J_{PC}(\text{Cyclohexan}) = 12$ bzw. 13 Hz).

Von den sieben Signalen, die die [*p*-Cymen]RuCl₂]-Gruppe in den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **7a-c/8a-c** liefert, liegen erwartungsgemäß drei im aliphatischen und vier im aromatischen Bereich, wobei letztere aufgrund des koordinierten Ruthenium-Zentrums signifikant zu hohem Feld verschoben auftreten. Sämtliche Signallagen zeigen sich unabhängig vom Verzweigungsgrad der Ruthenium-Komplexe und werden selbst durch die Natur der Phosphanliganden **3a-c/4a-c** nur unwesentlich beeinflusst. Diese Unabhängigkeit der $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale des *p*-Cymens von der Basizität der jeweiligen Phosphane ist überraschend, da aus den entsprechenden ^1H -NMR-Spektren in dieser Hinsicht deutliche Tendenzen abgelesen werden können (s.o.).

Die im Rahmen der $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopischen Charakterisierung der Carbosilan-basierenden Ruthenium-Komplexe **7a-c/8a-c** beschriebenen Phänomene gelten in analoger Weise auch für die monomeren Spezies **9a-c**. Statt des Signalsatzes für den Si-substituierten Cyclopentadienyling weisen **9a-c** ein dominierendes Singulett für den unsubstituierten Ring bei ca. 70 ppm auf, die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Signale der Carbosilan-Einheit fehlen. Darüber hinaus lassen sich im Vergleich zu **7a-c/8a-c** erwartungsgemäß keine signifikanten Unterschiede feststellen, die entsprechenden Spektren erweisen sich hinsichtlich Signallagen und -aufspaltungen als sehr ähnlich (Abb. 3.24, vgl. dazu auch Abb. 3.22).

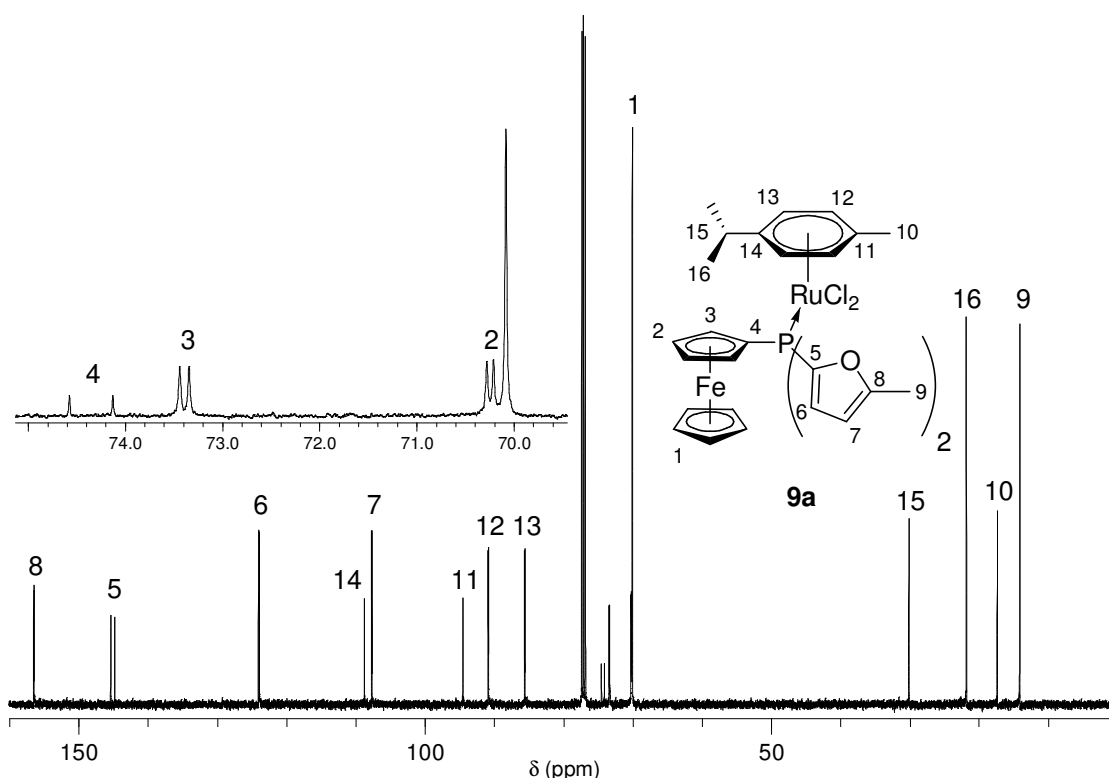


Abb. 3.24: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **9a** (125.81 MHz, CDCl_3).

3.4 Katalytische Untersuchungen zur β -Oxopropylester-Synthese

Die dargestellten Ferrocenylphosphan-Ruthenium-Komplexe **7a-c/8a-c/9a-c** wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit als (Prä)Katalysatoren für die Umsetzung von Benzoesäure mit Propargylalkohol zu 2-Oxopropylbenzoat, welche auch von Stepnicka *et al.* als Modellreaktion zur β -Oxopropylester-Synthese gewählt wurde,^[32] eingesetzt. Ziel dieser Untersuchungen war dabei, den Einfluss des jeweiligen Phosphanliganden auf die katalytische Reaktion zu ermitteln. Einordnen lassen sich **7a-c/8a-c/9a-c** dabei anhand der Kriterien Molekülstruktur und σ -Donorfähigkeit der zugrunde liegenden Phosphane (Tabelle 3.7).

Tabelle 3.7: Einordnung der [(*p*-Cymen)RuCl₂]-Komplexe **7a-c/8a-c/9a-c**.

	„Monomer“	„Dimer“	„Tetramer“
schwach σ -donierend	9a	7a	8a
moderat σ -donierend	9b	7b	8b
stark σ -donierend	9c	7c	8c

Damit sollten **7a-c/8a-c/9a-c** in hohem Maße geeignet sein, einerseits die Fragestellung nach Abhängigkeiten der β -Oxopropylester-Synthese von elektronischen Ligandeneigenschaften zu klären sowie andererseits die Toleranz der Reaktion hinsichtlich einer Immobilisierung der aktiven Ruthenium-Spezies zu untersuchen.

3.4.1 Reaktionsbedingungen, Durchführung und Auswertung der Katalyseexperimente

Als Modellreaktion zur β -Oxopropylester-Synthese wurde die Umsetzung von Benzoesäure mit Propargylalkohol zum β -Oxopropylbenzoat gewählt (**Abb. 3.25**). Vorteilhaft an den verwendeten Substraten gestalteten sich ihr niedriger Preis sowie die gute Verfügbarkeit.

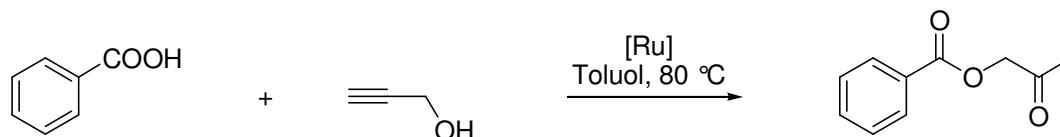


Abb. 3.25: Modellreaktion zur β -Oxopropylester-Synthese, [Ru] = **7a-c/8a-c/9a-c**.

Da sich die von Dixneuf *et al.*^[29] vorgeschlagene Reaktionstemperatur von 60 °C im Rahmen von Voruntersuchungen als deutlich zu niedrig herausgestellt hatte, wurde sie bei allen durchgeführten Umsetzungen auf 80 °C erhöht.

Hierzu soll angemerkt werden, dass Dixneuf *et al.* bei der in **Abb. 3.25** gezeigten Umsetzung bei einer Temperatur von 60 °C mit 1.0 mol% [Me₃PRuCl₂(*p*-Cymen)] als Katalysator nach sechs Stunden eine Ausbeute von 92 % erreichen.^[29] Unter den angegebenen Bedingungen, insbesondere hinsichtlich Reaktionszeit und -temperatur, ließ sich dieser Wert jedoch mit keinem der vorliegenden Systeme auch nur ansatzweise reproduzieren. Das einzige in dieser Publikation beschriebene Beispiel unter Verwendung von [Ph₃PRuCl₂(*p*-Cymen)] als Katalysator betrifft die Umsetzung von CBZ-geschütztem Glycin, hierfür geben die Autoren unter den beschriebenen Bedingungen 64 % Ausbeute an (**Abb. 3.5**).^[29] Dieser Wert liegt jedoch immer noch ca. 100 % über demjenigen, der im Rahmen der durchgeführten Arbeiten für die

Umsetzung von Benzoesäure unter Verwendung von $[\text{Ph}_3\text{PRuCl}_2(p\text{-Cymen})]$ bei 80 °C Reaktionstemperatur erhalten wurde. Demgegenüber fügt sich die von Stepnicka *et al.* für Benzoesäure/0.5 mol% $[\text{hdpfRuCl}_2(p\text{-Cymen})]$ angegebene Ausbeute von 84 % nach 24 Stunden bei 80 °C^[32] sehr gut in die im Zuge der Untersuchungen zur β -Oxopropylester-Synthese gewonnenen Erkenntnisse.

Sofern nicht anders angegeben, wurden die katalytischen Umsetzungen stets mit 3.0 mmol Benzoesäure, 4.5 mmol Propargylalkohol und 0.75 bzw. 1.5 mmol internem Standard (Acetylferrocen oder Acenaphthen) in 15 mL Lösungsmittel bei 80 °C durchgeführt. Dabei wurden zunächst die Feststoffe in ein Schlenkgefäß überführt, dieses mehrfach am Ölpumpenvakuum evakuiert und jeweils mit Argon befüllt. Nach anschließender Zugabe von Propargylalkohol und Lösungsmittel wurden die Ansätze verschlossen und in einem temperierten Ölbad gerührt. Nach definierten Zeitintervallen wurden stets ca. 0.5 mL der Reaktionslösung entnommen, im Ölpumpenvakuum zur Trockene eingengt und der Rückstand in d^1 -Chloroform aufgenommen.

Die Bestimmung des Umsatzes erfolgte durch Integration der jeweiligen ^1H -NMR-Spektren. Dies sei beispielhaft für eine auf Acenaphthen zu referenzierende Probe dargelegt (Abb. 3.26).

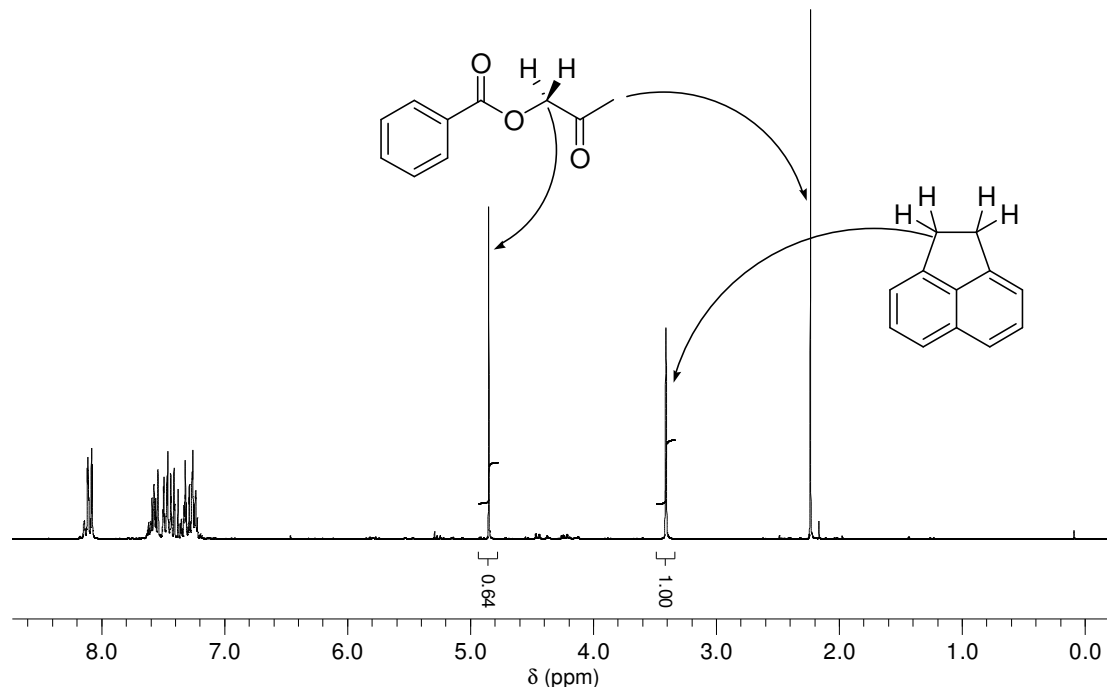


Abb. 3.26: Beispiel für ein ^1H -NMR-Spektrum zu Ermittlung des Umsatzes bei der β -Oxopropylester-Synthese mit 1.5 mmol Acenaphthen als Referenzsubstanz.

Im Fall von 1.5 mmol Referenzsubstanz wird dem Integral des Singuletts der Acenaphthen-Ethylenbrücke (1.5 (mmol) \times 4 H entsprechend 6 Protonen-Äquivalenten) der Wert 1.00 zu-

gewiesen und dieses mit dem Integral des Methylengruppen-Resonanzsignals des 2-Oxopropylbenzoats ins Verhältnis gesetzt. Bei 100 %iger Umsetzung würde letzteres ebenfalls den Wert 1.00 liefern ($1.00 \times [3.0 \text{ (mmol)} \times 2 \text{ H}] = 6 \text{ Protonen-Äquivalente}$), bei nicht vollständig erfolgter Reaktion lässt sich der Prozentwert für den Umsatz direkt ablesen (im Fall von **Abb. 3.26** wurden 64 % der Benzoesäure zum Oxopropylbenzoat umgesetzt). Wurden dagegen nur 0.75 mmol Acenaphthen verwendet, so ist dem Integral des Signals der Ethylen-einheit der Wert 0.5 zuzuweisen bzw. der erhaltene Umsatzwert zu halbieren.

Da neben der Bestimmung von Produktivitäten (TONs) auch Aktivitätsphänomene der Katalysatoren untersucht werden sollten, dienen die auf diesem Wege erhaltenen Daten vorzugsweise der Erstellung von Zeit-Umsatz-Diagrammen.

Alle im Rahmen der Untersuchungen zur β -Oxopropylester-Synthese vorgestellten Ergebnisse wurden jeweils durch Aufnahme einer von der ersten unabhängigen zweiten Messung bzw. Messreihe hinsichtlich Betrag und Tendenz verifiziert.

3.4.2 Abhängigkeit vom internen Standard

Sollen Katalyseexperimente zur β -Oxopropylester-Synthese auf die beschriebene Art und Weise durchgeführt werden, so muss die dabei verwendete Substanz, welche durch Referenzierung eine Bestimmung der Umsatzwerte gestattet (der interne Standard), mehreren Anforderungen genügen.

Zum einen muss die Verbindung unter Katalysebedingungen inert sein, sie darf sich weder positiv noch negativ an den Umsetzungen beteiligen. Da die den Reaktionsansätzen entnommenen Proben im Vakuum zur Trockene eingengt werden müssen, sollte ein geeigneter Standard im Weiteren eine möglichst geringe Flüchtigkeit aufweisen, um nicht ungewollt (destillativ oder sublimativ) zusammen mit dem Lösungsmittel entfernt zu werden. Zum dritten ist es zwingend erforderlich, dass die Referenzsubstanz im ^1H -NMR-Spektrum markante Resonanzsignale liefert, die eindeutig bestimmten Gruppen im Molekül zugeordnet werden können. Idealerweise liegen diese Signale möglichst isoliert im Spektrum vor, da nur so eine hinreichend präzise Auswertung durch Integration gewährleistet ist. Ein mögliches Molekül, welches diese Anforderungen erfüllen könnte, ist Acetylferrocen. Beletskaya *et al.* beschreiben Acetylferrocen als geeigneten internen Standard für Suzuki- und Buchwald-Hartwig-Kreuzkupplungsreaktionen, die Bestimmung der Umsätze erfolgt jeweils ^1H -NMR-spektroskopisch durch geeignete Referenzierungen.^[36]

Alternativ dazu wurden im Rahmen dieser Arbeit Versuche mit Acenaphthen durchgeführt, welches deutlich weniger reaktiv ist als Acetylferrocen, dafür aber eine höhere Flüchtigkeit

aufweist. Um den Einfluss der als internen Standard einzusetzenden Verbindung auf die β -Oxopropylester-Synthese zu bestimmen, wurden unter ansonsten identischen Bedingungen jeweils drei Katalyseexperimente durchgeführt. Als (Prä)Katalysatoren kamen dabei jeweils 1.0 mol% der monomeren Ruthenium-Komplexe **9a-c** zum Einsatz.

Zunächst wurde im Zeitraum von sieben Stunden durch wiederholte Probennahme die Aktivität der Systeme in Anwesenheit der des jeweiligen Standards untersucht, die Umsätze wurden dann nach 24 Stunden Reaktionszeit bestimmt (siehe **Abb. 3.27** und **Tabelle 3.8**).

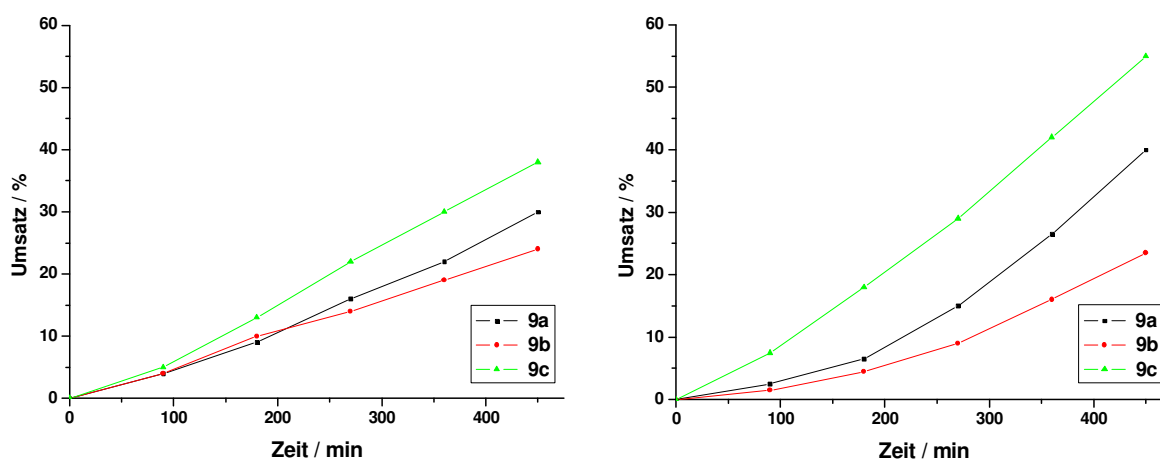


Abb. 3.27: Zeit-Umsatz-Kurven von **9a-c** mit Acetylferrocen (links) bzw. Acenaphthen (rechts) als Standard (jeweils 1.0 mol% [Ru] pro Umsetzung, 80 °C, Toluol).

Tabelle 3.8: Ermittelte Aktivitäten und Produktivitäten in Abhängigkeit vom internen Standard; TOFs beziehen sich auf die ersten sieben Stunden (**Abb. 3.27**), Umsätze auf 24 Stunden.

Verbindung	TOF [h ⁻¹]	Umsatz [%]	TOF [h ⁻¹]	Umsatz [%]
	Standard: Acetylferrocen		Standard: Acenaphthen	
9a	4	95	6	94
9b	3	82	3	79
9c	5	88	8	87

Die erhaltenen Werte zeigen, dass insbesondere im Fall der Katalysatoren **9a** und **9c** die katalytische Reaktion bei Anwesenheit von Acetylferrocen deutlich langsamer abläuft als in Gegenwart von Acenaphthen. Möglicherweise ist dies auf eine konkurrierende Koordination der reaktiven Ferrocenyl-Acetylgruppe an das Lewis-saure Ruthenium-Zentrum zurückzuführen, durch welche die η^2 -Koordination und mithin die Aktivierung der acetylidischen Bindung des Propargylalkohols behindert würde (siehe Mechanismus **Abb. 3.4**). Da nach 24 Stunden mit

beiden Referenzsubstanzen jeweils nahezu identische Umsätze erzielt wurden, ist davon auszugehen, dass die Störung, die das Acetylferrocen ausübt, reversibel sein sollte. Zersetzungsreaktionen und irreversible Katalysatordeaktivierung erscheinen daher zumindest unwahrscheinlich.

Nichtsdestotrotz zeigen die durchgeführten Reaktionen, dass sich Acenaphthen wesentlich besser als interner Standard für β -Oxopropylester-Synthese eignet, nicht zuletzt aufgrund seiner nicht nennenswerten Toxizität (im Gegensatz dazu ist Acetylferrocen als T+ eingestuft).

3.4.3 Abhängigkeit von der Katalysator-Konzentration

Da β -Oxopropylester-Synthesen üblicherweise mit 1.0 mol% Ruthenium-Katalysator bezogen auf die Säurekomponente durchgeführt werden^[26,29,31] und Untersuchungen zur Abhängigkeit des Umsatzes von der eingesetzten Katalysator-Konzentration bislang nicht vorliegen, sollte im Rahmen dieser Arbeit ermittelt werden, in wie weit die Geschwindigkeit der Umsetzung mit der Konzentration der aktiven Spezies korreliert. Hierzu wurden Experimente mit jeweils 0.25, 0.5, 0.75 und 1.0 mol% Ruthenium bezogen auf die Stoffmenge an Benzoesäure durchgeführt, als Katalysator wurde das bereits von Dixneuf *et al.* verwendete System $[\text{Ph}_3\text{PRuCl}_2(p\text{-Cymen})]^{[29]}$ eingesetzt. Zunächst wurden im Abstand von drei Stunden jeweils drei Proben entnommen, die erzielten Umsätze wurden nach 24 Stunden Reaktionszeit bestimmt (Abb. 3.28).

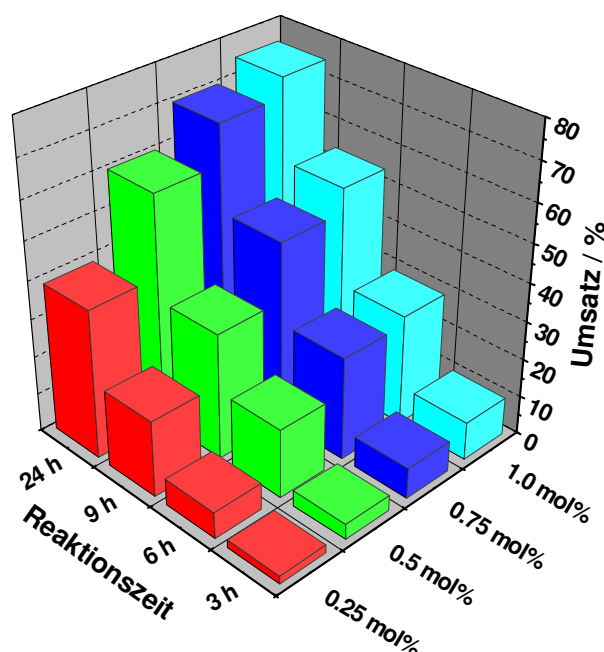


Abb. 3.28: Erhaltene Produktumsätze bei Variation der Konzentration an $[\text{Ph}_3\text{PRuCl}_2(p\text{-Cymen})]$.

Anhand der erhaltenen Werte wird deutlich, dass die Geschwindigkeit der Umsetzung bei Verwendung von 0.25, 0.5 und 0.75 mol% $[\text{Ph}_3\text{PRuCl}_2(p\text{-Cymen})]$ eine signifikante Abhängigkeit von der Katalysator-Konzentration aufweist. Insbesondere mit 0.25 mol% ist die Reaktion sehr langsam (lediglich 20 % Umsatz nach neun Stunden, um 40 % nach 24 Stunden) und kaum für die Aufnahme von Zeit-Umsatz-Kurven geeignet. Dagegen zeigen sich im Vergleich der Werte, die mit 0.75 bzw. 1.0 mol% Katalysator erhalten wurden, keine markanten Aktivitätssteigerungen mehr (vgl.: 0.75 mol% / sechs Stunden: 27 %, 1.0 mol% / sechs Stunden: 29 %), der Umsatz nach 24 Stunden liegt bei 1.0 mol% immerhin 5 % über dem entsprechenden 0.75 mol%-Wert.

Sofern nicht anders angegeben wurden daher für alle weiteren Untersuchungen stets 1.0 mol% Ruthenium entsprechend 1.0 mol% **9a-c**, 0.5 mol% **7a-c** bzw. 0.25 mol% **8a-c** eingesetzt.

3.4.4 Abhängigkeit vom Lösungsmittel

Da sich auf Grundlage der unter **Abschnitt 3.4.2** beschriebenen Ergebnisse bereits ableiten ließ, dass die Aktivität und Produktivität der Methylfuryl- bzw. Cyclohexyl-substituierten Ferrocenylphosphan-Ruthenium-Komplexe **9a** und **9c** deutlich über der des entsprechenden Phenylderivats **9b** liegt, sollte im Weiteren untersucht werden, welchen Einfluss die Molekülgröße und damit der Grad der Immobilisierung der katalytisch aktiven Spezies auf die β -Oxopropylester-Synthese ausübt. Dazu wurden zunächst exemplarisch die Cyclohexylphosphan-Ruthenium-Komplexe **7c/8c/9c** untersucht (jeweils 1.0 mol% [Ru] pro Umsetzung, 80 °C, Toluol) und Zeit-Umsatz-Kurven aufgenommen (**Abb. 3.29**).

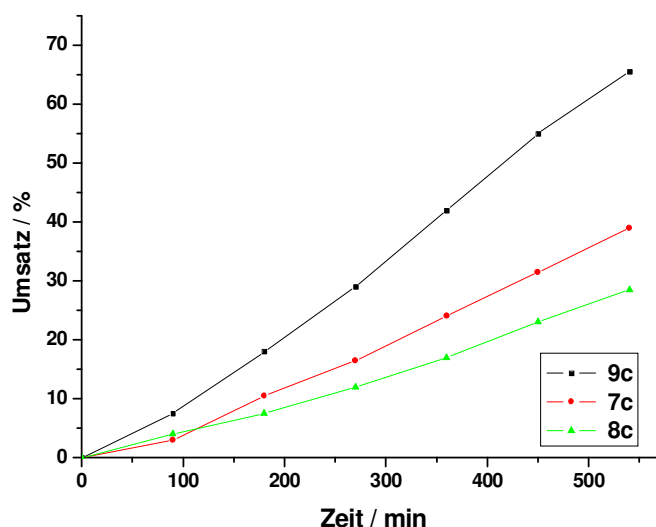


Abb. 3.29: Zeit-Umsatz-Kurven von **7c/8c/9c**; die Katalysen wurden in Toluol durchgeführt.

Die erhaltenen Werte machen deutlich, dass Produktivität (TON) und Aktivität (TOF) im betrachteten Zeitraum von neun Stunden mit Zunahme der Molekülgröße von „Monomer“ (**9c**) zum „Tetramer“ (**8c**) dramatisch einbrechen (**Tabelle 3.9**).

Tabelle 3.9: TON und TOF von **7c/8c/9c** im Zeitraum von neun Stunden.

t = 9 h	TON	TOF [h ⁻¹]
9c	66	7
7c	39	4
8c	29	3

Nach 24 Stunden erreicht **9c** einen Umsatz von 87 % (TON = 87), während **7c** nach gleicher Zeit lediglich 67 % umgesetzt (TON = 67). Das vierfach-substituierte System **8c** liegt mit 54 % noch signifikant unter **7c**.

Die im Fall von **7c/8c/9c** beobachteten Diskrepanzen von Aktivitäten und Produktivitäten insbesondere im Vergleich der monomeren und tetra-substituierten Spezies zeigen sich besonders deutlich im Fall der Methylfuryl-Derivate **8a** und **9a**, Aktivitätsunterschiede ergeben sich dabei insbesondere bei der höheren Katalysatorkonzentration (**Abb. 3.30**).

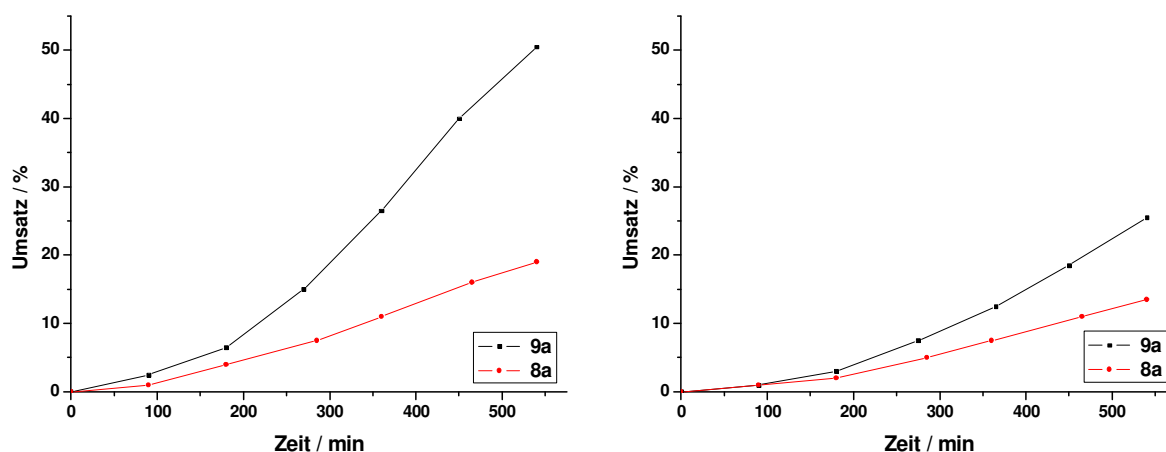


Abb. 3.30: Zeit-Umsatz-Kurven von **8a** und **9a**; links: 1.0 mol% [Ru], rechts: 0.5 mol% [Ru].

Wie bei den Cyclohexylphosphanen **8c** und **9c** (29 vs. 66 %) erreicht auch das tetra-substituierte Methylfuryl-Derivat **8a** nach 24 Stunden lediglich knapp die Hälfte des Umsatzes, den das entsprechende Monomer **9a** liefert. Die Abhängigkeiten hinsichtlich der unterschiedlichen Katalysatorkonzentrationen (0.5 bzw. 1.0 mol%) erweisen sich dabei als vergleichsweise gering (**Tabelle 3.10**).

Tabelle 3.10: Ermittelte Aktivitäten und Produktivitäten von **8a** und **9a** bei 1.0 mol% und 0.5 mol% [Ru]; TOFs bezogen auf die Zeit von drei bis neun Stunden.

Katalysator	1.0 mol% [Ru]		0.5 mol% [Ru]	
	TOF [h ⁻¹]	TON (24 h)	TOF [h ⁻¹]	TON (24 h)
8a	2.5	40	2	38
9a	7	94	4	78

Besonders auffällig ist jedoch, dass der monomere Methylfuryl-Ruthenium-Komplex **9a** im Bezug auf seine Aktivität erwartungsgemäß (siehe **Abschnitt 3.4.3**) eine ausgeprägte Konzentrationsabhängigkeit aufweist, während sich die Aktivität der vierfach-substituierten Spezies **8a** als nahezu unabhängig von der eingesetzten Katalysator-Stoffmenge zeigt. Diese Beobachtung ließ den Schluss zu, dass der Verlust an Aktivität und Produktivität der Katalysatoren **7a-c/8a-c** gegenüber den entsprechenden Monomeren **9a-c** möglicherweise auf die nicht hinreichende Löslichkeit ersterer im Reaktionsmedium zurückzuführen ist. Demgegenüber erscheinen elektronische und/oder sterische Ligandeneffekte aufgrund der Molekülgrößen noch sehr unwahrscheinlich, Nebenreaktionen, wie Stepnicka *et al.* sie am Zeolithen vermuteten,^[32] können bei den verwendeten inerten Carbosilan-Trägern ausgeschlossen werden.

Da in den entsprechenden Publikationen^[26,29,31] stets Toluol als Lösungsmittel für β -Oxopropylester-Synthesen verwendet wurde, sollte nun zunächst untersucht werden, in wie weit die katalytische Reaktion den Wechsel zu alternativen Lösungsmitteln toleriert.

Hierzu wurden neben der bereits beschriebenen Umsetzung in Toluol Katalyseexperimente mit jeweils 0.5 mol% **9a** in 1,4-Dioxan, Toluol:Acetonitril = 10:1 und Chlorbenzol durchgeführt. Der monomere Methylfuryl-Ruthenium-Komplex **9a** weist dabei in jedem Fall eine hinreichende Löslichkeit auf, sodass Unterschiede hinsichtlich der erhaltenen Umsätze einzig auf den Einfluss des Reaktionsmediums zurückzuführen sind (**Abb. 3.31**).

Anhand der erhaltenen Ergebnisse wird deutlich, dass die katalytische Reaktion sowohl in 1,4-Dioxan als auch in Toluol sehr langsam abläuft. Während in Dioxan nach 24 Stunden jedoch nur 22 % der Benzoesäure umgesetzt wurden, werden in Toluol 78 % Umsatz erreicht. Ein Zusatz von 10 Vol% Acetonitril zum Toluol-Ansatz („Toluol/MeCN“) hat kaum Einfluss auf die Produktivität (nunmehr 82 %), beschleunigt die Reaktion aber signifikant. So werden nach sieben Stunden statt 16.5 % in reinem Toluol nun 47 % umgesetzt. Am deutlich schnellsten erweist sich die β -Oxopropylester-Synthese allerdings bei der Durchführung in Chlorbenzol (ca. 70 % Umsatz nach sieben Stunden), der Umsatz nach 24 Stunden liegt leicht über dem der Toluol-/Toluol-Acetonitril-Ansätze.

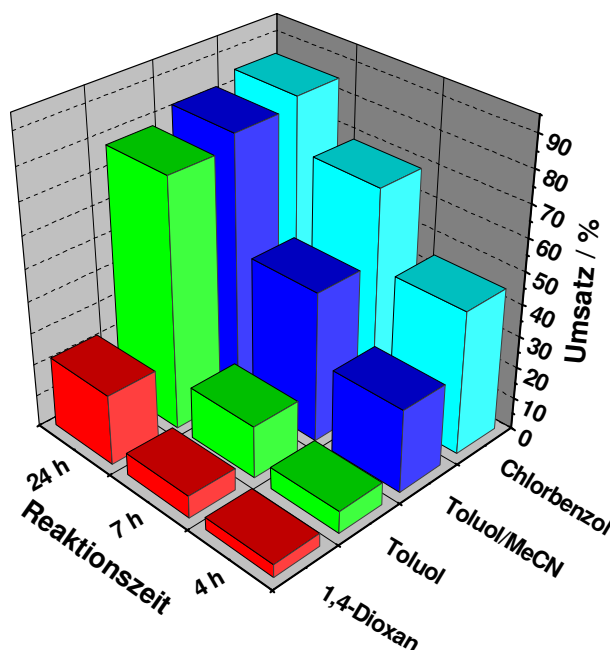


Abb. 3.31: Lösungsmiteleinfluss auf die β -Oxopropylester-Synthese (stets mit 0.5 mol% **9a**).

Da im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen die Erstellung von Zeit-Umsatz-Kurven im Vordergrund stand, wurden deshalb alle weiteren Katalyseexperimente in Chlorbenzol durchgeführt.

3.4.5 Katalysator-Screening

Unter Anwendung der ermittelten optimierten Bedingungen, 1.0 mol% Ruthenium bezogen auf die eingesetzte Stoffmenge an Benzoesäure, Acenaphthen als internen Standard und Chlorbenzol als Lösungsmittel, wurden im Weiteren alle dargestellten Ferrocenylphosphan-Ruthenium-Komplexe **7a-c/8a-c/9a-c** systematisch als Katalysatoren für die β -Oxopropylester-Synthese eingesetzt. Allem voran zeigte sich dabei, dass sich die Ursache für die signifikanten Aktivitätsunterschiede zwischen den jeweils monomeren Spezies **9a-c** und den Carbonsilan-geträgerten Verbindungen **7a-c/8a-c** tatsächlich in deren unzureichender Löslichkeit in Toluol gründet. In Chlorbenzol, in welchem **7a-c/8a-c** exzellent löslich sind, lassen sich keine markanten Aktivitätsunterschiede zwischen den Monomeren, den di- sowie den tetra-substituierten Katalysatoren mehr feststellen. Exemplarisch seien hierzu die Zeit-Umsatz-Kurven der Cyclohexylphosphan-Ruthenium-Komplexe **7c/8c/9c** gezeigt (Abb. 3.32, vgl. auch Abb. 3.29).

Die drei Cyclohexylphosphan-Ruthenium-Komplexe **7c/8c/9c** erreichen im betrachteten Zeitraum von neun Stunden unabhängig von ihrem Verzweigungsgrad TOF-Werte von 7 bis 8 h⁻¹,

innerhalb von 24 Stunden werden hier wie auch im Fall der Methylfuryl-/Phenyl-Derivate **7a-b/8a-b/9a-b** stets nahezu quantitative Umsätze ≥ 90 % erhalten.

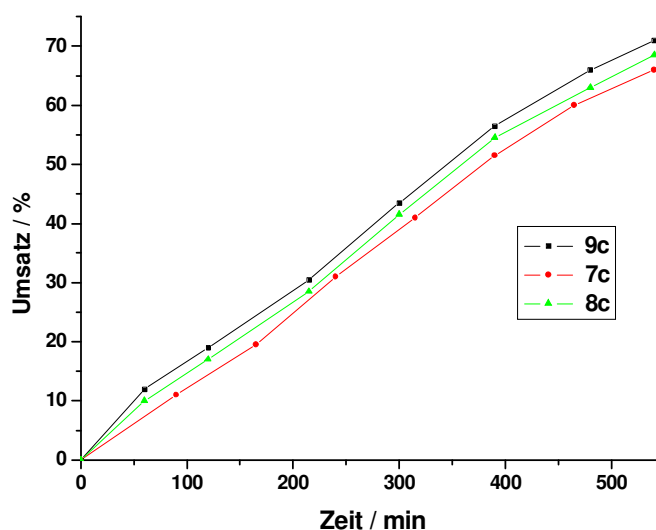


Abb. 3.32: Zeit-Umsatz-Kurven von **7c/8c/9c**; (Lösungsmittel: Chlorbenzol).

Damit wird deutlich, dass unter den angewendeten Bedingungen unabhängig von der Basizität der den Komplexen zugrunde liegenden Phosphanliganden (vgl. **Abschnitt 3.3.1**) keine Unterschiede hinsichtlich der Produktivität der Katalysatoren zu verzeichnen sind.

Um diesbezüglich Differenzierungen zu erreichen, wurden am Beispiel der vierfach-substituierten Komplexe **8a-c** Experimente mit einer um den Faktor 10 reduzierten Katalysator-Konzentration (0.1 mol% [Ru]) durchgeführt.

Die Ansätze wurden dazu entsprechend vergrößert, statt mit üblicherweise 3.0 mmol Benzoesäure wurde hier mit 12.5 mmol gearbeitet. Entsprechend waren zuverlässig bestimmbare/wägbare Katalysator-Mengen von jeweils ca. 10 mg **8a-c** erforderlich. Es zeigte sich, dass der deutlich höchste Umsatz mit dem Methylfurylphosphan-Ruthenium-Komplex **8a** erreicht werden konnte (**Tabelle 3.11**).

Tabelle 3.11: Produktivitäten/Aktivitäten von **8a-c** nach 24 Stunden mit 0.1 mol% [Ru].

Verbindung	Umsatz [%] nach 24 h	TON
8a	48	480
8b	39	390
8c	30	300

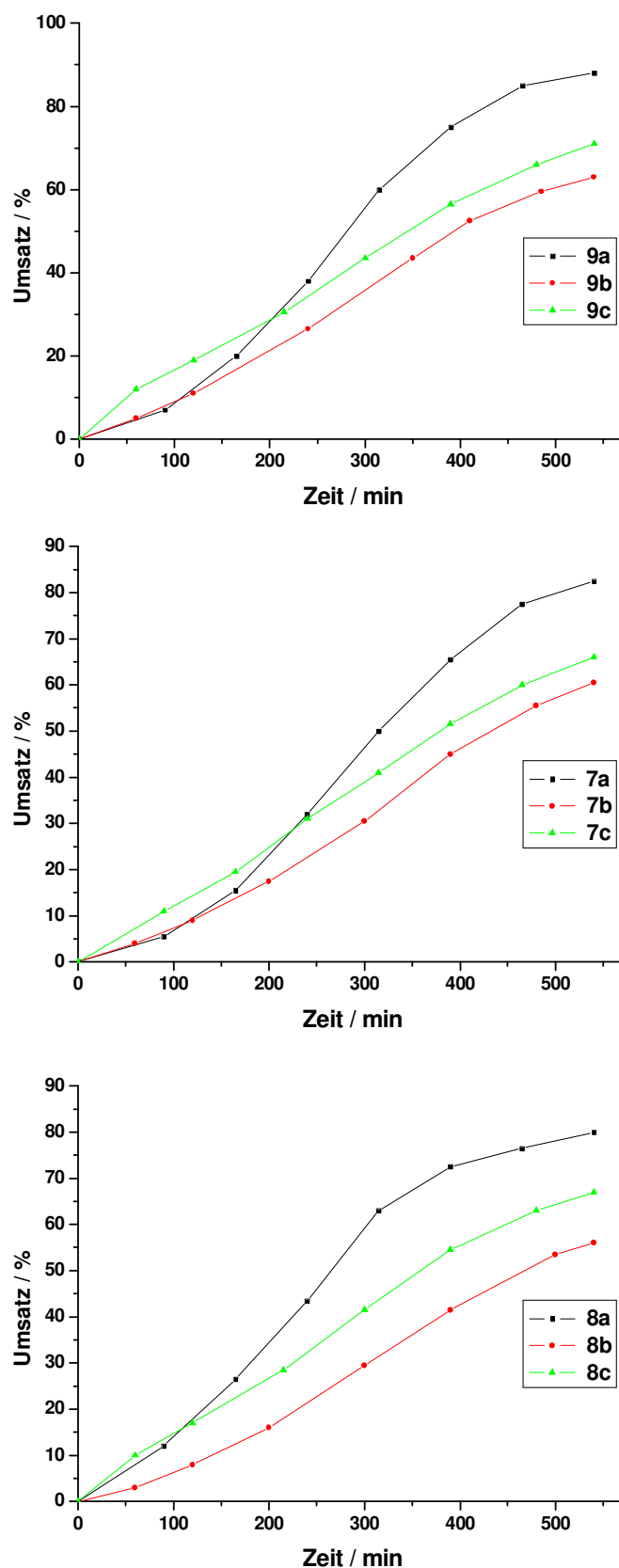


Abb. 3.33: Zeit-Umsatz-Kurven von **9a-c** (oben), **7a-c** (Mitte) und **8a-c** (unten).

Während **8a** im betrachteten Zeitraum von 24 Stunden knapp 50 % der eingesetzten Benzoesäure umsetzt und damit eine TON von 480 erreicht, bleiben **8b** und insbesondere das Cyclo-

hexylphosphan-Derivat **8c** deutlich unter diesem Wert (TON 390 bzw. 300). Als Grund für niedrigere Produktivität von **8c** kann möglicherweise dessen allgemein geringere Stabilität (siehe hierzu **Abschnitt 3.2.1**), die sich bei Experimenten mit geringen Katalysatorkonzentrationen und längeren Reaktionszeiten besonders deutlich auswirken sollte, angeführt werden.

Im Gegensatz zu den Produktivitäten weisen die Aktivitäten der Ferrocenylphosphan-Ruthenium-Komplexe **7a-c/8a-c/9a-c** auch unter Standardbedingungen (1.0 mol% [Ru]) deutliche Tendenzen hinsichtlich der Basizität der jeweils zugrunde liegenden Phosphane auf (**Abb. 3.33**).

Bei Betrachtung der Zeit-Umsatz-Diagramme wird deutlich, dass die Aktivität der Methylfurylphosphan-Ruthenium-Komplexe **7a/8a/9a** in allen Fällen, d. h. in den Vergleichen der „Monomeren“ **9a-c**, der „Dimeren“ **7a-c** sowie der „Tetrameren“ **8a-c**, über der der entsprechenden Phenyl- und Cyclohexyl-Derivate **7b/8b/9b** bzw. **7c/8c/9c** liegt (**Tabelle 3.12**).

Tabelle 3.12: Aktivitäten (TOFs) von **9a-c**, **7a-c** und **8a-c**
über einen Zeitraum von neun Stunden.

Katalysator	TOF [h ⁻¹]	Katalysator	TOF [h ⁻¹]	Katalysator	TOF [h ⁻¹]
9a	10	7a	9	8a	9
9b	7	7b	6.5	8b	6
9c	8	7c	7	8c	7.5

Die [(*p*-Cymen)RuCl₂]-Komplexe **7a/8a/9a** mit ihren vergleichsweise schwach σ -donierenden Methylfurylphosphan-Liganden erweisen sich hinsichtlich ihrer Aktivität bei β -Oxopropylester-Synthesen sowohl den entsprechenden Katalysatoren auf Basis von moderat σ -donierenden Phenylphosphanen (**7b/8b/9b**) als auch denjenigen mit stark σ -donierenden Cyclohexylphosphanen (**7c/8c/9c**) als überlegen.

3.4.6 Fazit

Die im Rahmen der durchgeführten Untersuchungen zur β -Oxopropylester-Synthese erhaltenen Ergebnisse erlauben zweierlei Schlussfolgerungen:

Anhand des Vergleichs von Aktivitäten und Umsätzen insbesondere der Ruthenium-Verbindungen **8a-c** bei Durchführung der Katalysen in Chlorbenzol bzw. Toluol wird deutlich, dass eine gute Löslichkeit der Katalysatoren im Reaktionsmedium unerlässlich für das effi-

ziente Ablaufen von β -Oxopropylester-Synthesen ist. Bleiben die katalytisch aktiven Systeme vollständig oder zumindest teilweise ungelöst, reduzieren sich die möglichen Umsatzwerte dramatisch (siehe Abschnitt 3.4.4). Daher ist auch davon auszugehen, dass der Umsatzrückgang, den Stepnicka *et al.* nach Immobilisierung von $[\text{hdprRuCl}_2(\textit{p}\text{-Cymen})]$ an MCM-41 beobachteten,^[32] nicht ausschließlich mit am Zeolithen auftretenden Nebenreaktionen erklärt werden kann.

Es bleibt festzuhalten, dass es sich bei der β -Oxopropylester-Synthese um eine katalytische Umsetzung handelt, die sich als wenig tolerant hinsichtlich einer Heterogenisierung der aktiven Spezies erweist. Daher ist zu erwarten, dass entsprechende Aktivitäten und Produktivitäten stets markant unter denen von homogenkatalytischen Systemen liegen werden. Soll eine Immobilisierung von Katalysatoren für die β -Oxopropylester-Synthese durchgeführt werden, so sollte sie in jedem Fall an einem im Reaktionsmedium löslichen Träger erfolgen.

Hinsichtlich der elektronischen Ligandeneffekte zeigt sich, dass für β -Oxopropylester-Synthesen bevorzugt schwach σ -donierende Phosphane eingesetzt werden sollten, da diese die katalytische Reaktion beschleunigen. Daher lässt sich die von Goossen *et al.* für die Ruthenium-katalysierte Darstellung von Enolestern gefundene Erkenntnis, dass wenig basische, elektronenarme Phosphane (vgl. $\text{P}(\text{2-Fur})_3$) die Umsetzung begünstigen,^[30] auch auf die mechanistisch eng verwandte β -Oxopropylester-Synthese übertragen und widerlegt damit die von Dineuf *et al.* geforderte Bevorzugung elektronenreicher Liganden.^[29]

Unter Berücksichtigung des Katalysezyklus (Abb. 3.4) scheint damit der nucleophile Angriff des Carboxylats am β -Kohlenstoffatom des η^2 -koordinierten Alkins geschwindigkeitsbestimmend für die β -Oxopropylester-Synthese zu sein, da dieser Schritt umso schneller ablaufen sollte, je mehr die acetylidische Bindung durch einen π -Akzeptor-Liganden aktiviert werden kann.

Ausgehend von den gefundenen Erkenntnissen kann darum gefolgert werden, dass effiziente Katalysatoren für die β -Oxopropylester-Synthese gut im Reaktionsmedium löslich sein sollten, wobei das Ruthenium-Zentrum bevorzugt von einem elektronenarmen Liganden komplexiert wird.

4. Funktionalisierte Ferrocenyl-Diphosphane

4.1 Einleitung und Zielsetzung

Bis(phosphanyl)ferrocene des dppf-Typs (dppf: 1,1'-Bis(diphenylphosphanyl)ferrocen) zählen zweifellos zu den am besten untersuchten sowie am vielfältigsten anwendbaren Diphosphan-Molekülen.^[37] Seine erste Erwähnung fand dppf **11** im Jahre 1965,^[38] und bereits 1969 veröffentlichten Marr und Hunt die auch heute noch übliche Synthesevorschrift (**Abb. 4.1**).^[39]

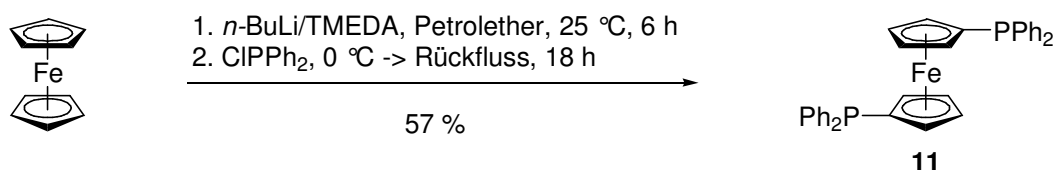


Abb. 4.1: Darstellung von dppf **11** nach Marr und Hunt.^[39]

Angesichts seiner einfachen Darstellung (das Metallophosphan **11** ist ausgehend von Ferrocen in einer einzigen Reaktionsstufe zugänglich),^[39] den einzigartigen Koordinations- und Komplexierungseigenschaften (monodentat, chelatisierend oder verbrückend)^[37a,40] und der robusten Natur des Metallocen-Grundgerüsts verwundert es nicht, dass allein dppf **11** mit über 1200 Treffern in der SciFinder-Datenbank notiert^[41] (Stand 3/2009).

Obwohl sich die Einsatzbereiche von **11** und seiner Komplexe als außerordentlich vielfältig erweisen (z. B. Elektro-^[42] und Photochemie^[43] sowie Materialforschung^[44]), lassen sich doch Schwerpunkte sowohl hinsichtlich koordinationschemischer Studien als auch in Bezug auf homogenkatalytische Anwendungen erkennen.

Ursächlich hierfür ist die Flexibilität der Ferrocen-Einheit, welche eine nahezu ungehinderte Rotation der Cyclopentadienyl-Substituenten gestattet. Das Diphosphan **11** ist daher nicht nur in der Lage, Metallzentren unterschiedlicher Oxidationsstufen und/oder Koordinationsgeometrien zu komplexieren, sondern auch auf Veränderungen in der Koordinationssphäre eines Metalls, welche sich im Zuge katalytischer Umsetzungen beispielsweise durch Dissoziation und Assoziation von Substratmolekülen ergeben, zu reagieren. Damit gelingt es dem dppf-Molekül, einen aktiven Beitrag zur Stabilisierung von Katalysatorkomplexen und folglich zur Erhöhung der katalytischen Leistungsfähigkeit zu leisten.^[37a]

Verbindungen des Typs **11**, welche als Metalloliganden in verschiedensten katalytischen Umsetzungen Anwendung finden,^[36,45-57] weisen eine für Diphosphane typische Reaktivität auf, d. h. das Eisenzentrum hat üblicherweise keinerlei Einfluss auf Koordinationseigenschaften

und -verhalten der Phosphoratome.^[58] Sieht man von den Phosphangruppen ab, können entsprechende Moleküle als unfunktionalisiert gelten.

Da die Einführung einer zusätzlichen funktionellen Gruppe in einen (potentiellen) Liganden neue Anwendungsmöglichkeiten für entsprechende Katalysatoren eröffnen kann (siehe hierzu auch **Kapitel 2** und **3**), sollten im Rahmen der vorliegenden Arbeit Wege zur Funktionalisierung von Molekülen des Typs **11** erschlossen werden. Entsprechende Diphosphane könnten durch Anwesenheit geeigneter Funktionalitäten sowohl in ihren elektronischen Eigenschaften (elektronenschiebende/-ziehende Gruppen) als auch in ihrem Lösungsverhalten (polare/unpolare/perfluorierte/ionische Reste) beeinflusst oder, alternativ dazu, kovalent bzw. ionisch an lösliche oder feste Träger angebunden werden. Auf diese Weise könnte der Bereich der Anwendung von dppf **11** und seinen Derivaten beträchtlich erweitert werden.

4.2 Syntheseplanung

4.2.1 Vorüberlegungen und -untersuchungen

Prinzipiell eröffnet die Umsetzung von 1,1'-Bis(dichlorphosphanyl)ferrocen mit vier Äquivalenten eines entsprechend funktionalisierten metallierten Aromaten den wohl effizientesten Zugang zu substituierten Ferrocenyl-Diphosphanen des dppf-Typs (**Abb. 4.2**).

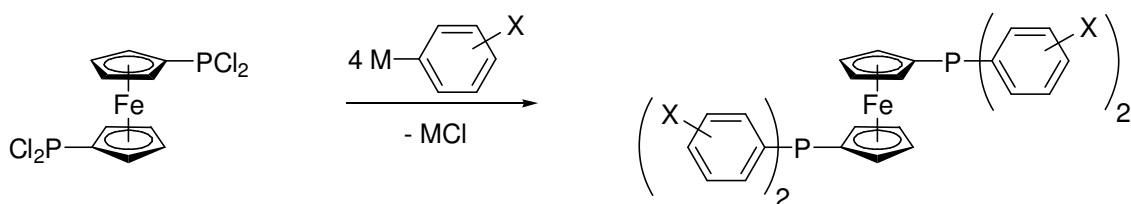


Abb. 4.2: Darstellung symmetrisch substituierter Ferrocenyl-Diphosphanen des dppf-Typs (X: funktionelle Gruppe, M: Li oder MgBr).

Wie etwa von Beletskaya *et al.* für X = *ortho*-Methyl und *ortho-i*-Propyl gezeigt,^[36] können ausgehend von 1,1'-Bis(dichlorphosphanyl)ferrocen symmetrisch substituierte dppf-Derivate auf diesem Wege in einer einzigen Reaktionsstufe einfach, schnell und in guten Ausbeuten dargestellt werden.

Dennoch würde sich die gezeigte Methode für die durchzuführenden Funktionalisierungen an Molekülen des dppf-Typs als wenig geeignet erweisen, da ein wesentlicher Schwerpunkt dieser Untersuchungen auf der Entwicklung von Diphosphan-Systemen, welche in hohem Maße

für Immobilisierung bzw. Heterogenisierung geeignet sein sollten, liegt. Daher wäre es zweifellos vorteilhaft, wenn betreffende Moleküle nur über eine einzelne, zur Anbindung geeignete funktionelle Gruppe verfügten. Lägen dagegen mehrere entsprechende und gleichwertige Funktionalitäten vor, so könnte eine definierte Anbindung an das Trägermaterial kaum gewährleistet werden. Aufgrund der Molekülstruktur von **11** ergeben sich somit zwei Möglichkeiten der Implementierung einer funktionellen Gruppe X (**Abb. 4.3**).

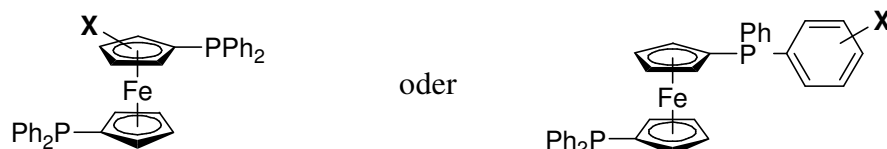


Abb. 4.3: Möglichkeiten der Implementierung einer funktionellen Gruppe X an dppf **11**.

Da die einzuführende Gruppe die Donoreigenschaften der dppf-Diphosphan-Einheit möglichst wenig beeinflussen oder gar beeinträchtigen sollte, scheint es nicht sinnvoll, für diese eine Position in *ortho*-Stellung zu einem der Phosphoratome zu wählen. Wie **Abb. 4.4** zeigt, verbleiben somit drei konkrete Möglichkeiten zur Anbringung der Funktionalität X:

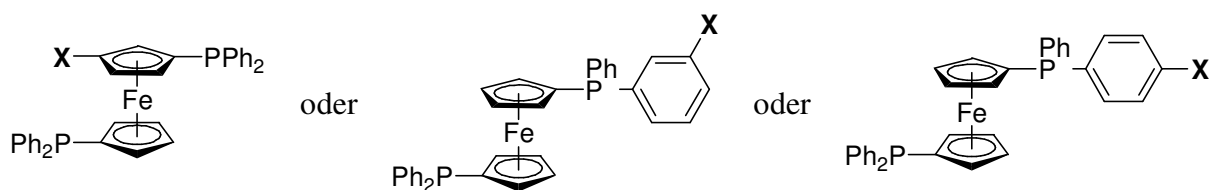


Abb. 4.4: Mögliche Positionen zur Einführung einer funktionellen Gruppe X an **11**.

Anhand ausgedehnter Voruntersuchungen konnte festgestellt werden, dass sich zumindest im vorliegenden Fall Funktionalisierungen an einem der Cyclopentadienylringe von **11** deutlich aufwändiger gestalten würden als solche an einer der Phenylgruppen (siehe hierzu beispielsweise die Arbeiten von Broussier *et al.*).^[59] Ferner weisen gewisse funktionelle Gruppen (z. B. OH oder NH₂) eine wesentlich niedrigere Stabilität auf, wenn sie statt an eine Phenyl- an eine Ferrocenyl-Einheit gebunden sind.^[60]

Da zudem eine große Zahl mehrfach funktionalisierter Benzole im Gegensatz zu den entsprechenden Cyclopentadienen auch kommerziell erhältlich sind, wurde im Weiteren der Weg der substituierten Phenylgruppe gewählt. In diesem Zusammenhang führten ökonomische Gründe^[61] schließlich zur Bevorzugung des 1,4-Strukturmotivs gegenüber der *meta*-Disubstitution, wiewohl letztere sicherstellen könnte, dass eine elektronische Beeinflussung des betreffenden Phosphoratoms durch den einzuführenden Substituenten weitestgehend unterbunden wird.^[35]

4.2.2 Retrosynthetische Überlegungen

Wie anhand der skizzierten Vorüberlegungen und -untersuchungen verdeutlicht, sollen im Rahmen der vorliegenden Arbeit funktionalisierte Ferrocenyl-Diphosphane des in **Abb. 4.5** gezeigten Typs dargestellt werden.

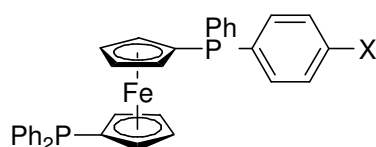


Abb. 4.5: Leitstruktur der darzustellenden funktionalisierten dppf-Diphosphane.

Hierzu existieren mehrere denkbare Synthesestrategien, von welchen zwei im Weiteren näher betrachtet werden:

In Anlehnung an die in **Kapitel 2** vorgestellten Arbeiten sollte die Darstellung der gewünschten Diphosphan-Moleküle zum einen ausgehend von 1,1'-Dibromferrocen durch sukzessive Substitution der Bromatome gelingen (**Abb. 4.6**).

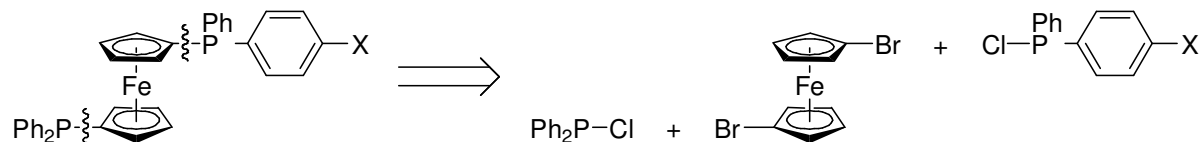
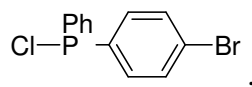


Abb. 4.6: Retrosynthetische Überlegungen ausgehend von 1,1'-Dibromferrocen.

Hierzu müsste das dibromierte Ferrocen zunächst wie in **Abschnitt 2.2.2** beschrieben in das 1-Brom-1'-diphenylphosphanylferrrocen **1b** überführt und dieses anschließend einer erneuten Lithiierungs-Phosphanierungs-Sequenz unterworfen werden (vgl. hierzu auch **Abschnitt 2.2.3**). Die gewünschte Funktionalität befände sich dabei am „zweiten“ Phosphanbaustein und wird mit diesem eingeführt. Hierdurch ergeben sich Einschränkungen hinsichtlich der Wahl der funktionellen Gruppe, d. h. beispielsweise die Abwesenheit acider Protonen oder nucleophiler Zentren. Da nicht kommerziell erhältlich, müssten entsprechende Phosphanbausteine in Form unterschiedlich substituierter Chlorphosphate vergleichsweise aufwändig dargestellt werden. Als besonders vorteilhaft würde sich dagegen der Umstand erweisen, dass durch Verwendung unterschiedlich substituierter 1-Brom-1'-phosphanylferrrocene des Typs **1**, welche sehr einfach zugänglich und vielseitig einsetzbar sind (siehe **Abschnitt 2.2.2**), Variationen der unfunktionalisierten Phosphaneinheit mühelos möglich sein würden.

Hinsichtlich der funktionalisierten Phosphangruppe würde etwa die Verwendung des literaturbekannten^[62] Brom-substituierten Chlordiphenylphosphan-Derivats,



welches über eine (nachträglich) universell modifizierbare Gruppe verfügt, die Notwendigkeit der vergleichsweise aufwändigen Synthese individuell funktionalisierter Chlorphosphane erübrigen.

Alternativ zu dieser zweistufigen Strategie bestünde andererseits die Möglichkeit, die gewünschten funktionalisierten Diphosphane auf dem Wege der von Seyferth *et al.*^[63] entwickelten Route der Ringöffnung des Phenylphospha-[1]Ferrocenophans zugänglich zu machen (Abb. 4.7).

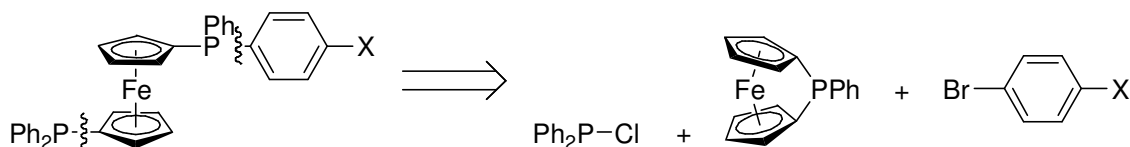


Abb. 4.7: Retrosynthetische Überlegungen zur Darstellung funktionalisierter dppf-Moleküle ausgehend von Phenylphospha-[1]Ferrocenophan.

Hierzu müsste das [1]Ferrocenophan, welches sich in hohem Maße auch als Monomer für die (lebende) anionische Polymerisation eignet (siehe hierzu die Arbeiten von Manners *et al.*^[64,65]), im Gegensatz zur Vorschrift von Seyferth und Withers, die die Verwendung von Phenyllithium vorsieht,^[63] mit einem Überschuss eines entsprechend funktionalisierten Lithioarens ringgeöffnet werden. Die resultierende Ferrocenyl-Lithium-Spezies könnte anschließend durch Reaktion mit einem geeigneten Chlorphosphan in das gewünschte funktionalisierte Ferrocenyl-Diphosphan überführt werden.

Der besondere Reiz der Synthese in Anlehnung an Seyferth und Withers^[63] ist in dem Umstand zu sehen, dass sie *one pot* durchzuführen ist und die gewünschten dppf-Derivate so in nur einer einzigen Reaktionsstufe ausgehend vom Phospha-[1]Ferrocenophan zugänglich wären. Zudem konnten Butler und Cullen zeigen,^[66] dass (hinsichtlich der unsubstituierten Phosphaneinheit) neben der PPh_2 - auch die sperrige und höchst basische $P(t-Bu)_2$ -Gruppe auf diesem Wege eingeführt werden kann, wenngleich in deutlich geringerer Ausbeute.^[66b]

Schwächen der Strategie sind wie im Fall der Synthese ausgehend vom dibromierten Ferrocen in Unverträglichkeiten gewisser einzuführender Funktionalitäten mit den erforderlichen Reaktionsbedingungen zu sehen, d. h. der funktionalisierte Aromat muss metallierbar sein. Da der

zur Ringöffnung verwendete Lithioaromat zur Verhinderung von Polymerisationstendenzen im deutlichen Überschuss eingesetzt werden muss,^[63,66] würden sich zudem ggf. Nachteile in ökonomischer Hinsicht ergeben (das jeweilige Chlorphosphan muss dann ebenfalls überschüssig verwendet werden).

Prinzipiell scheinen jedoch sowohl die Methode ausgehend von 1,1'-Dibromferrocen als auch die der Ringöffnung des [1]Ferrocenophans geeignet, funktionalisierte dppf-Derivate des gewünschten Typs darzustellen, weswegen auch beide im Weiteren Anwendung fanden. Dabei stand zunächst die Darstellung eines Brom-substituierten Ferrocenyl-Diphosphans (eines „dppf-Bromids“ **12**) im Zentrum der Untersuchungen (**Abb. 4.8**).

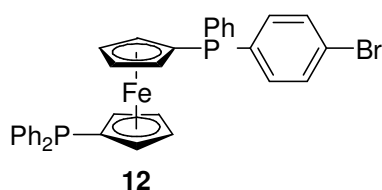


Abb. 4.8: Das dppf-Bromid **12**.

Das Bromatom von **12** sollte sich *via* Halogen-Metall-Austausch in einfacher Art und Weise gegen andere funktionelle Gruppen austauschen lassen, wodurch ausgehend vom dppf-Bromid **12** eine Klasse unterschiedlich funktionalisierter neuartiger Ferrocenyl-Diphosphane zugänglich gemacht werden könnte.

4.3 Darstellung des Brom-substituierten dppf-Diphosphans **12**

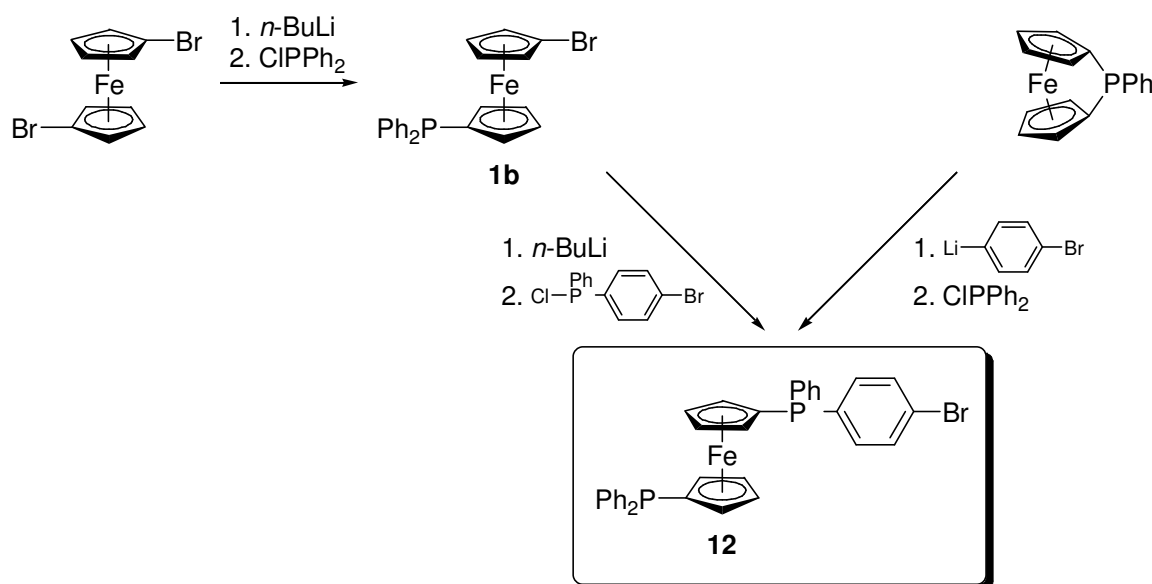


Abb. 4.9: Unterschiedliche Synthesestrategien zur Darstellung des Diphosphans **12**.

Zur Darstellung des Brom-substituierten 1,1'-Bis(diphenylphosphanyl)ferrocens **12** wurden zwei Synthesestrategien entwickelt. Wie in **Kapitel 4.2.2** vorgestellt, beruht eine Methode auf der Ringöffnung des Phenylphospha-[1]Ferrocenophans mit *p*-Bromphenyllithium und anschließender Reaktion der lithiierten Spezies mit Chlordiphenylphosphan, die andere auf der sukzessiven Substitution der Bromatome von 1,1'-Dibromferrocen. Die hierbei durchlaufene Zwischenstufe des 1-Brom-1'-diphenylphosphanylferrocens **1b** wurde nach erfolgreichem Halogen-Metall-Austausch mit (4-Bromphenyl)chlor(phenyl)phosphan funktionalisiert (**Abb. 4.9**).

4.3.1 Darstellung von **12** durch Ringöffnung des Ferrocenophans

Die Synthese des Brom-substituierten dppfs **12** ausgehend vom [1]Ferrocenophan erfolgte in Anlehnung an die Vorschrift von Seyferth und Withers,^[63] die Ringöffnung wurde dabei statt mit Phenyl-^[63] oder *t*-Butyllithium^[66] mit 1-Brom-4-lithiobenzol durchgeführt (**Abb. 4.10**).

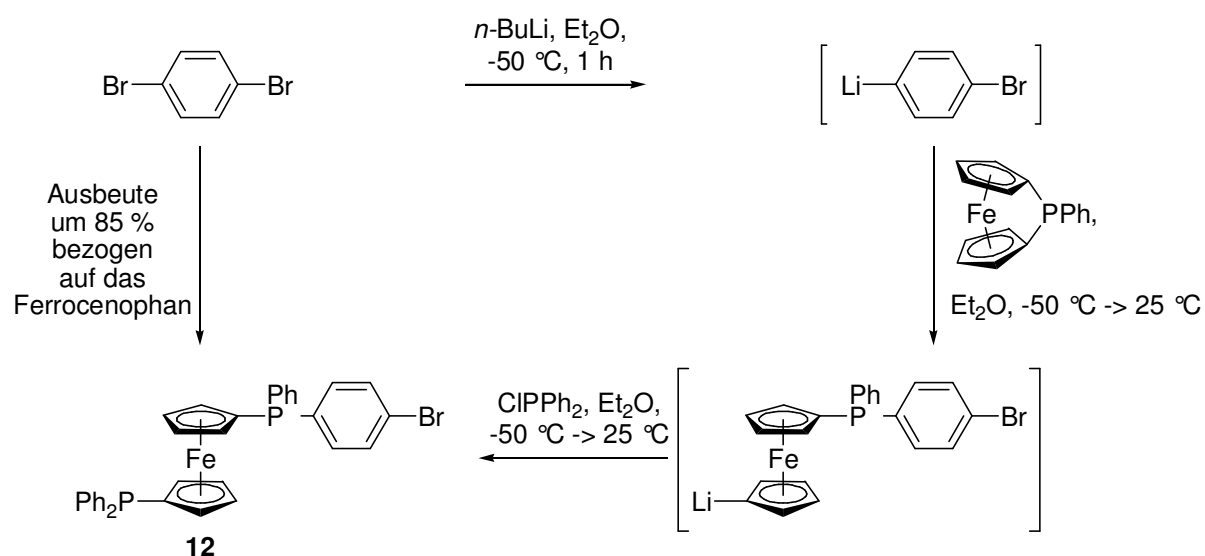


Abb. 4.10: Darstellung des Diphosphans **12** durch Ringöffnung des Ferrocenophans.

Hierzu wurden 2.6 Eq. 1,4-Dibrombenzol in Diethylether bei $\leq -50 ^\circ\text{C}$ mit 2.5 Eq. *n*-Butyllithium versetzt und ca. eine Stunde in der Kälte gerührt. Während tiefere Temperaturen die Selektivität der Monolithiierung nicht beeinflussen und lediglich die Reaktionszeit verlängern, müssen höhere Temperaturen unbedingt vermieden werden, da diese in nicht unerheblichem Maße zur Perlithiierung des Dibrombenzols führen. Das dabei gebildete 1,4-Dilithiobenzol bewirkt im Weiteren die Bildung unerwünschter Nebenprodukte, die nur schwer vom gewünschten Produkt abgetrennt werden können. Bei Temperaturen unter $-50 ^\circ\text{C}$ erfolgte die Monolithiierung jedoch höchst selektiv, eine Dilithiierung wurde nicht beobachtet.

Eine weitere mögliche Ursache für das Auftreten von Nebenprodukten ist in der Anwesenheit von überschüssigem bzw. nicht umgesetztem *n*-Butyllithium zu sehen, da dieses ebenso wie 1-Brom-4-lithiobenzol in der Lage ist, die Ringöffnung des Ferrocenophans durchzuführen. Daher ist bei der Umsetzung neben der Kontrolle der Reaktionstemperatur auch die Einhaltung von Stoffmengenverhältnissen und Reaktionszeiten von großer Bedeutung.

Nachdem die Monolithiierung des 1,4-Dibrombenzols vollständig erfolgt war, wurden 1.0 Eq. des zyklischen Ferrocens fest und in einer Portion in der Kälte zugegeben, der Ansatz aus dem Kältebad entfernt und die Reaktionslösung auf 25 °C erwärmt. Das aufgrund seiner Schwerlöslichkeit in kaltem Diethylether anfänglich überwiegend suspendierte tiefrote Ferrocenophan löst sich während des Auftauens sukzessive und erfährt ab ca. -30 °C eine rasche Umsetzung.

Das Ablaufen der Ringöffnungsreaktion lässt sich dabei sehr gut visuell verfolgen, da die zunächst rote Suspension mit steigender Temperatur immer mehr aufklart, während die Farbe der Lösung von dunkelrot nach orangebraun, der typischen Farbe lithiiertter Ferrocene in etherischer Lösung, umschlägt.

Es sei darauf hingewiesen, dass im Rahmen der Umsetzung weder die Bildung Brom-substituierter oder triphosphanierter Ferrocene noch die von unsubstituiertem dppf **11** beobachtet wurde. Hieraus lässt sich folgern, dass die vorhandenen lithiierten Phenyl- und Ferrocenyl-Spezies (siehe **Abb. 4.10**) selbst bei 25 °C nicht in der Lage sind, einen Halogen-Metall-Austausch am Bromphenylphosphan-substituierten Ferrocen durchzuführen.

Sobald die Farbe des Ferrocenophans vollständig verschwunden war, wurde der Ansatz erneut auf -50 °C abgekühlt, mit 2.6 Eq. Chlordiphenylphosphan versetzt und, nach beendeter Zugabe, die Kühlung entfernt. Auch hierbei lässt sich der Reaktionsfortgang visuell gut verfolgen, da sich die Reaktionslösung durch gebildetes Lithiumbromid sowie insbesondere durch das Ausfallen des in Diethylether nur begrenzt löslichen, hellgelben Diphosphans **12** zunehmend trübt und den Charakter einer Suspension annimmt. Nachdem der Reaktionsansatz auf 25 °C erwärmt ist, wurde zur Vervollständigung der Umsetzung noch ca. zwei Stunden gerührt und danach entsprechend aufgearbeitet.

Wird das Brom-substituierte 1,1'-Bis(diphenylphosphanyl)ferrocen **12** wie beschrieben nach der Methode der Ringöffnung des zyklischen Ferrocens dargestellt, so ergibt sich anhand der erforderlichen Stoffmengenäquivalente, dass neben dem gewünschten Produkt eine überstöchiometrische Menge an $\text{Ph}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-Br})$ (nach $\text{Ph}_2\text{PCl} + 1\text{-Br-C}_6\text{H}_4\text{-4-Li}$) anfällt.

Da dieses unvermeidbare Nebenprodukt wie **12** Brom-funktionalisiert ist, würde es bei allen weiteren Umsetzungen stets analog reagieren, wodurch mitunter untrennbare Produktmi-

schungen erhalten werden. Daher besteht die Herausforderung bei der Reinigung von **12** in der möglichst vollständigen Abtrennung von $\text{Ph}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-Br})$.

Diese kann im einfachsten Fall durch wiederholtes Behandeln des Rohprodukts mit *n*-Hexan erfolgen. Nach beendeter Umsetzung wurden hierzu alle im Reaktionsansatz enthaltenen Feststoffe, d. h. gebildetes Lithiumchlorid und suspendiertes Diphosphan **12**, durch Filtration über Kieselgur abgetrennt und mindestens fünf Mal gründlich mit *n*-Hexan gewaschen. Im Anschluss daran wird das von anhaftendem $\text{Ph}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-Br})$ befreite dppf-Derivat **12** in Dichlormethan gelöst und eluiert, wobei das in entsprechenden halogenierten Medien unlösliche Lithiumsalz zurückbleibt. Nach Einengen des Eluats im Vakuum lassen sich auf diese Weise bereits 40 bis 50 % der erzielbaren Ausbeute an **12** analysenrein gewinnen.

Hierbei darf jedoch nicht unberücksichtigt bleiben, dass das Diphosphan **12** trotz seiner vergleichsweise geringen Löslichkeit in aliphatischen Kohlenwasserstoffen bei jedem der Waschschrte mit ausgewaschen wird. Da ein möglichst effektives Waschen für den Erfolg der Reinigung jedoch unabdingbar ist, erweist sich die beschriebene Taktik für kleinere Ansätze (< 2 g **12**) aufgrund des ungünstigen Verhältnisses von gelöstem zu zurückbleibendem Diphosphan als ungeeignet.

Da es trotz der Löslichkeitsunterschiede von **12** und $\text{Ph}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-Br})$ beispielsweise in Diethylether nicht gelang, das Brom-substituierten dppf-Derivat **12** durch Kristallisation vom bromierten Triphenylphosphan zu befreien, ist in solchen Fällen bzw. zur Isolierung von in Waschlösungen enthaltenem **12** die säulenchromatographische Produktreinigung, vorzugsweise mit Aluminiumoxid als stationäre Phase, unerlässlich.

Die Verbindung $\text{Ph}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-Br})$ wird dabei neben anderen unpolaren Verunreinigungen mit *n*-Hexan:Toluol = 15:1 entfernt, anschließend wird **12** mit *n*-Hexan:Toluol = 2:1 eluiert. Auf diese Weise bzw. durch Kombination beider Reinigungsmethoden konnte **12** stets analysenrein in Ausbeuten um 85 % bezogen auf eingesetztes [1]Ferrocenophan in Form eines gelben Feststoffs erhalten werden.

4.3.2 Darstellung durch sukzessive Substitution am Dibromferrocen

Alternativ zu der Methode ausgehend vom Phenylphospha-[1]Ferrocenophan lässt sich **12** auch durch sukzessive Substitution der Bromatome von 1,1'-Dibromferrocen darstellen. Hierzu wurde zunächst wie in **Abschnitt 2.2.2** beschrieben das 1-Brom-1'-diphenylphosphanylferrocen **1b** dargestellt. Dieses wurde einem erneuten Brom-Lithium-Austausch unterworfen und die resultierende lithiierte Spezies mit $\text{ClP}(\text{Ph})\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-Br}^{[62]}$ zur Reaktion gebracht (**Abb. 4.11**).

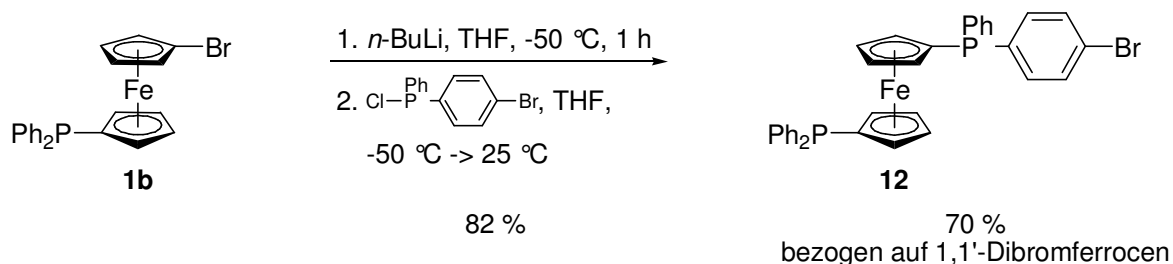


Abb. 4.11: Darstellung von **12** ausgehend von 1-Brom-1'-diphenylphosphanylferrocen **1b**.

Um die Bildung von $(n\text{-Butyl})\text{P}(\text{Ph})\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-Br}$ bzw. dppf **11** zu verhindern, wurde zum Halogen-Metall-Austausch an **1b** eine exakt stöchiometrische Stoffmenge an n -Butyllithium eingesetzt, das Chlorphosphan dagegen im leichten Überschuss.

Entgegen der traditionellen Darstellung unter Verwendung von Phenylquecksilber-Verbindungen^[62] wurde das Chlorphosphan $\text{ClP}(\text{Ph})\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-Br}$ auf dem moderneren Wege einer fünfstufigen Synthesesequenz dargestellt (**Abb. 4.12**).

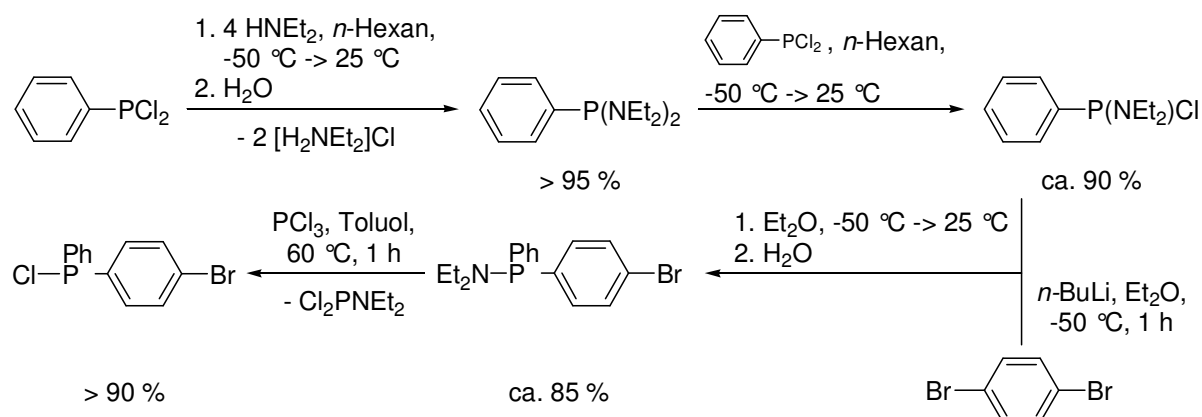


Abb. 4.12: Darstellung des bromierten Chlorphosphans $\text{ClP}(\text{Ph})\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-Br}$.

Hierzu wurde Dichlorphenylphosphan zunächst durch Umsetzung mit vier Äquivalenten Diethylamin in n -Hexan bei $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ und anschließender wässriger Aufarbeitung in die entsprechende Bis(diethylamino)-Spezies überführt. Diese wurde dann im Sinne einer Metathese-Reaktion mit einer äquimolaren Menge an Cl_2PPh zur sehr hydrolyseempfindlichen Chloramino-Verbindung $\text{Cl}(\text{Et}_2\text{N})\text{PPh}$ umgesetzt, welche wie $(\text{Et}_2\text{N})_2\text{PPh}$ durch Vakuumdestillation über eine 20 cm lange Vigreux-Kolonne gereinigt wurde. Anschließend wurde ein Äquivalent p -Dibrombenzol monolithiiert (siehe **Abschnitt 4.3.1**) und in der Kälte mit $\text{Cl}(\text{Et}_2\text{N})\text{PPh}$ versetzt. Die dadurch zugängliche Verbindung $\text{Et}_2\text{NP}(\text{Ph})\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-Br}$ wurde schließlich durch Erwärmen in Toluol in Gegenwart von Phosphortrichlorid in das entsprechende Chlorphosphan überführt. Dabei gebildetes Dichlor(diethylamino)phosphan wurde nach vollständiger Umsetzung destillativ abgetrennt.

Da die Einzelschritte jeweils in sehr guten bis nahezu quantitativen Ausbeuten ablaufen, konnte das Brom-substituierte Chlorphosphan $\text{ClP(Ph)C}_6\text{H}_4\text{-4-Br}$ in einer Gesamtausbeute zwischen 65 und 70 % bezogen auf eingesetztes Cl_2PPh erhalten werden.

Nach Umsetzung von lithiiertem **1b** mit $\text{ClP(Ph)C}_6\text{H}_4\text{-4-Br}$ wurde **12** säulenchromatographisch an ALOX gereinigt. Dabei wurde zunächst unumgesetztes **1b** und eventuell gebildetes FcPPh_2 mit *n*-Hexan:Diethylether = 100:1 entfernt, anschließend wurde **12** mit *n*-Hexan:Diethylether = 1:1 eluiert. Auch in diesem Fall konnte das Brom-funktionalisierte dppf-Derivat **12** analysenrein als gelbes Pulver erhalten werden, die Gesamtausbeute über zwei Stufen belief sich auf ca. 70 %.

4.3.3 Vergleichende Betrachtung beider Methoden

Da beide zur Darstellung des Brom-substituierten Ferrocenyl-Diphosphans **12** angewandten Methoden in Abhängigkeit der jeweiligen Erfordernisse individuelle Vor- und Nachteile aufweisen, sollen diese im Weiteren gegenüber gestellt und kurz diskutiert werden.

Nicht zuletzt anhand der Arbeiten von Manners *et al.* zur anionisch vermittelten ringöffnenden Polymerisation des Phenylphospha-[1]Ferrocenophans als Monomer^[64,65] wird deutlich, dass es sich bei diesem aufgrund seines gespannten Ringsystems (Winkel $\text{Cp-Fe-Cp} = 159.8^\circ$, $\text{Cp} = \text{Cyclopentadienyl}$)^[65] um ein vergleichsweise reaktives Molekül handelt. Insbesondere in Lösung erweist es sich als höchst (luft-)empfindlich.

Hinsichtlich der Darstellung der jeweiligen Ferrocen-Edukte lässt sich somit festhalten, dass sich die des Ferrocenophans wesentlich aufwändiger gestaltet als die des Dibromferrocens, da alle bei Synthese und Aufarbeitung eingesetzten Lösungsmittel vollständig von gelöstem Sauerstoff befreit werden müssen. Zudem kommt es im Fall des zyklischen Ferrocens stets zur Bildung polymerer Nebenprodukte, was eine säulenchromatographische Reinigung unabdingbar macht.

Im Gegensatz dazu kann Dibromferrocen als äußerst robust bezeichnet werden, zur Reinigung erweist sich Umkristallisieren aus unbehandeltem Methanol als vollkommen ausreichend.

Die erzielbaren Ausbeuten sind in beiden Fällen moderat und bewegen sich um 60 %. In fester Form sind beide Edukte gut lager- und handhabbar, das [1]Ferrocenophan muss jedoch unter Inertgasatmosphäre in der Kälte sowie unter Lichtausschluss aufbewahrt werden.

Als besonders vorteilhaft an der Synthesestrategie ausgehend von Phenylphospha-[1]Ferrocenophan erweist sich, dass hierzu ausschließlich kommerziell erhältliche, preiswerte Reagenzien verwendet werden. Da sie zudem lediglich eine einzige Stufe umfasst und als *one-pot*-Reaktion durchgeführt werden kann, lassen sich größere Mengen des Diphosphans **12**

(> 10 g) innerhalb kurzer Zeit in hoher Reinheit darstellen. Demgegenüber beinhaltet die in **Abschnitt 4.3.2** beschriebene Sequenz sowohl zwei Reaktionsstufen als auch zwei Reinigungsschritte, welche jeweils säulenchromatographisch durchzuführen sind. Zudem ist das verwendete Chlorphosphan $\text{ClP(Ph)C}_6\text{H}_4\text{-4-Br}$ nicht kommerziell zugänglich, sondern muss zunächst vergleichsweise aufwändig dargestellt werden.

Wie in **Abschnitt 4.3.1** dargelegt, gelingt die Ringöffnung des Ferrocenophans bei Verwendung von 2.5 Eq. *p*-Bromphenyllithium in exzellenter Selektivität und Ausbeute, Polymerisationstendenzen sind unter diesen Bedingungen nicht feststellbar. Zur Umsetzung der lithiierten Spezies müssen demzufolge aber auch 2.5 Eq. an Chlorphosphan (hier ClPPh_2) eingesetzt werden. Das dabei im überstöchiometrischen Anteil gebildete Nebenprodukt $\text{Ph}_2\text{P(C}_6\text{H}_4\text{-4-Br)}$ stört weitere Umsetzungen beträchtlich und muss darum vollständig vom gebildeten Diphosphan abgetrennt werden, was sich mitunter als relativ langwierig erweist. Im Gegensatz dazu liefert die Synthesestrategie ausgehend von 1,1'-Dibromferrocen Nebenprodukte nur in sehr geringerem Ausmaß.

Der größte Vorteil der Dibromferrocen-Route besteht jedoch darin, dass das verwendete Chlorphosphan lediglich stöchiometrisch eingesetzt werden muss. Sollen Verbindungen des Typs **12** mit aufwändig zu synthetisierenden bzw. kostenintensiven (Chlor-)Phosphanen wie ClPCy_2 oder $\text{ClP}(o\text{-Tol})_2$ funktionalisiert werden, erweist sich dies als ökonomisch günstig.

Damit kann festgehalten werden, dass sich die Synthese von **12** durch Ringöffnung des [1]Ferrocenophans immer dann als vorteilhaft erweist, wenn das dppf-Derivat schnell und in größeren Mengen (um 10 g) benötigt wird. Sind lediglich kleinere Mengen (1 - 5 g) erforderlich, Variationen der Phosphan-Substituenten erwünscht und Intermediate (d. h. die 1-Brom-1'-phosphanylferrocene des Typs **1**) vorrätig, so sollte die Methode der sukzessiven Substitution der Bromatome gewählt werden.

Beiden vorgestellten Methoden gemein ist, dass durch sie ein effizienter Zugang zum Bromsubstituierten 1,1'-Bis(diphenylphosphanyl)ferrocen **12** gegeben ist. Damit war es möglich, den Schwerpunkt der weiteren Arbeiten auf Untersuchungen zur Modifizierung und Funktionalisierung an dem entwickelten Ferrocensystem zu richten.

4.4 Modifizierungen an Ferrocenyl-Diphosphanen des Typs **12**

Da es sich bei dem Brom-substituierten dppf **12** um ein sehr modular aufgebautes Diphosphan handelt, sollten sich Modifizierungen unter Beibehaltung des 1,1'-Ferrocen-Substitutionsmusters vergleichsweise einfach durchführen lassen. In Abhängigkeit der gewünschten Anpassungen weisen dabei sowohl die Darstellungsmethodik durch Ringöffnung als auch die-

jenige ausgehend von Dibromferrocen individuelle Vorteile auf. Beide geben stets nur einen vergleichsweise geringen Teil des Moleküls fest vor, der Rest kann in weiten Bereichen verändert und damit den Erfordernissen angepasst werden (**Abb. 4.13**).

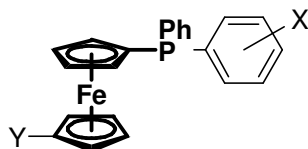


Abb. 4.13: Invariante (fett) und variable Molekülteile bei Verbindungen des Typs **12**.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird die Modifizierung von drei Parametern beschrieben (**Abb. 4.14**).

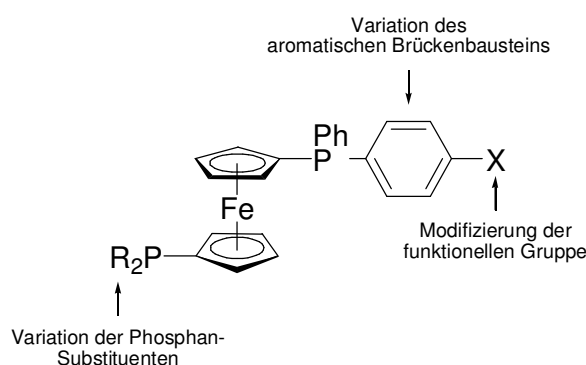


Abb. 4.14: Durchgeführte Modifizierungen an Diphosphanen des Typs **12**.

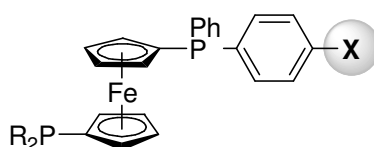
Dies betrifft im Einzelnen:

- die Modifizierung der funktionellen Gruppe X,
- die Variation des aromatischen Brückenbausteins zwischen Phosphoratom und X sowie
- die Variation des 1'-Substituenten Y.

Im Fall a) wurde dabei stets an dem 1,4-Substitutionsmotiv festgehalten, die Variationen unter c) wurden auf $Y = PR_2$, d. h. auf Phosphangruppen mit organischen Resten, beschränkt.

4.4.1 Modifizierung der funktionellen Gruppe

Modifizierungen hinsichtlich der funktionellen Gruppe von Molekülen des Typs



können auf zwei unterschiedlichen Wegen erfolgen. So lassen sich zum einen bereits funktionalisierte Verbindungen durch geeignete Methoden derivatisieren oder, alternativ dazu, bestimmte funktionelle Gruppen im Zuge der Synthese der Diphosphane einführen. Die Wahl der jeweiligen Strategie ist in erster Linie abhängig von der Natur der betreffenden Funktionalität.

4.4.1.1 Derivatisierung vorhandener funktioneller Gruppen

Im Rahmen der durchgeführten Untersuchungen hat sich die Einführung funktioneller Gruppen durch Derivatisierung des Brom-substituierten dppf **12** als besonders effizient erwiesen. Dabei wurde **12** einem Halogen-Metall-Austausch unterworfen und die resultierende lithiierte Spezies dann mit geeigneten Elektrophilen zur Reaktion gebracht (**Abb. 4.15**).

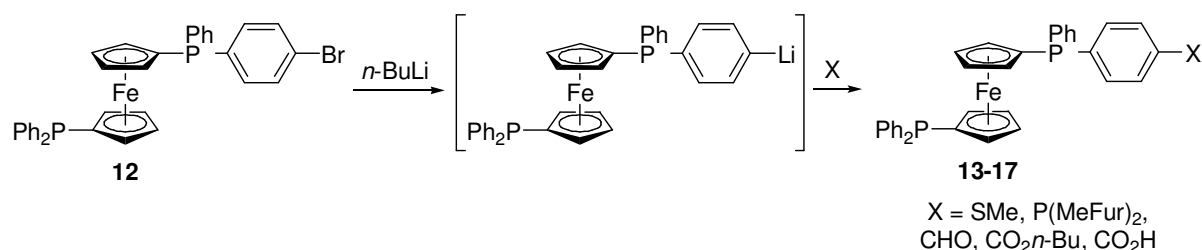
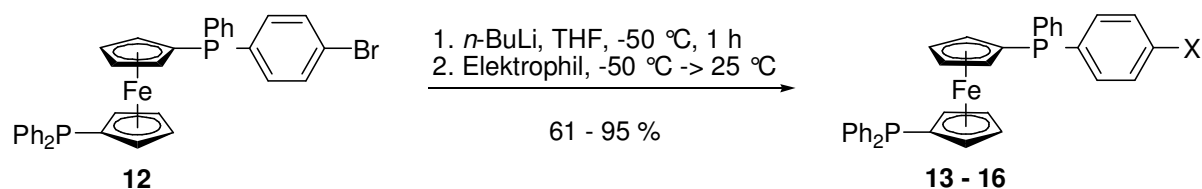


Abb. 4.15: Derivatisierung des dppf-Bromids **12** zur Einführung funktioneller Gruppen.

Die beschriebene Vorgehensweise, die im weiteren Sinne auf eine Vorschrift von Dong *et al.* zurückgeht,^[14] macht die Einführung von Kohlenstoff-, Phosphor-, Schwefel- und auch Silicium-gebundener Funktionalitäten in einfacher Art und Weise möglich (letztere werden in **Kapitel 5** ausführlich behandelt). Allerdings gilt als Einschränkung für die eingesetzten Elektrophile, dass diese nicht mit den Phosphoratomen der dppf-Moleküle reagieren dürfen. Daher können etwa elementares Iod oder Schwefel, Alkylierungsmittel wie Methyljodid oder Peroxide in diesem Zusammenhang nicht verwendet werden.

Hinsichtlich der Reaktionsbedingungen ist anzumerken, dass eine weitergehende individuelle Anpassung in keinem der Fälle **13** - **17** erforderlich war. So wurden stets 1.0 Eq. **12** bei ≤ -50 °C in Tetrahydrofuran mit einer äquimolaren Stoffmenge an *n*-Butyllithium metalliert, eine Stunde in der Kälte gerührt und anschließend mit Dimethyldisulfid (**13**, X = SMe),^[67] Chlordi(2-(5-methylfuryl))phosphan (**14**),^[16a] N,N-Dimethylformamid (**15**, X = CHO)^[14] bzw. Chlorameisensäure-(*n*-butyl)ester (**16**, X = CO₂*n*-Bu)^[14] umgesetzt (**Abb. 4.16**).



Verbindung	Elektrophil	X	Ausbeute [%]
13	MeSSMe	SMe	73
14	ClP(MeFur) ₂	P(MeFur) ₂	95
15	Me ₂ NCHO	CHO	78
16	ClCO ₂ <i>n</i> -Bu	CO ₂ <i>n</i> -Bu	61

Abb. 4.16: Darstellung der funktionalisierten dppf-Derivate **13 - 16**, die angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf die eingesetzten Stoffmengen an **12**).

Die dppf-Carbonsäure **17** ist auf mehreren Wegen zugänglich. So kann sie entweder direkt ausgehend von lithiiertem **12** durch Umsetzung mit festem (Trockeneis) oder gasförmigem Kohlendioxid (aus der Druckgasflasche entnommen bzw. *in-situ* mit konzentrierter Schwefelsäure aus Natriumhydrogencarbonat freigesetzt) dargestellt oder durch basische Verseifung des Esters **16** gewonnen werden (**Abb. 4.17**).

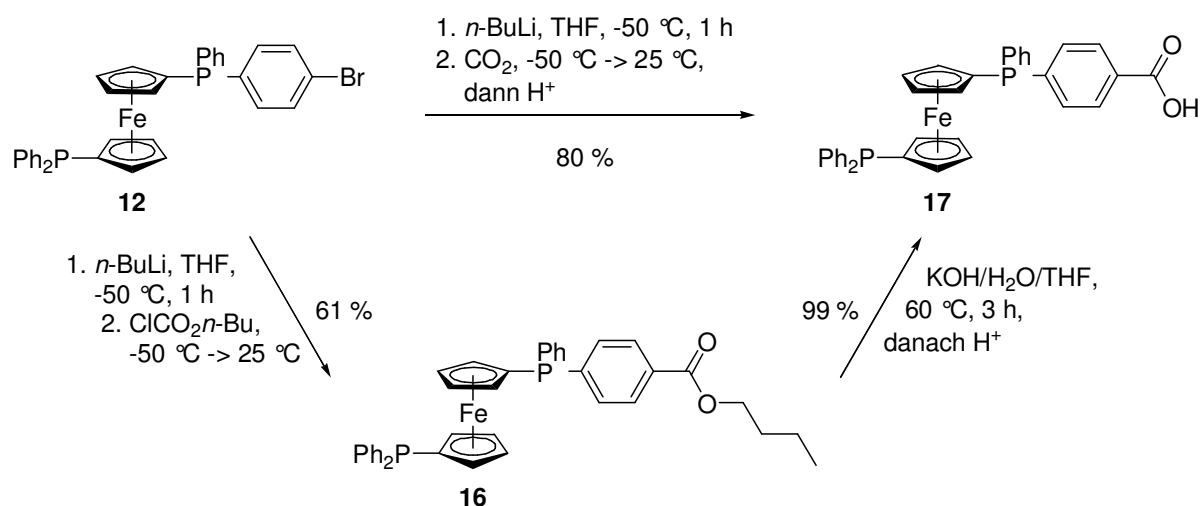


Abb. 4.17: Darstellung der dppf-Carbonsäure **17**.

Nach Zugabe des Elektrophils in der Kälte wurden die Reaktionsansätze stets auf 25 °C erwärmt und zur Vervollständigung der Reaktion noch eine Stunde gerührt. Dabei ist insbesondere im Fall der Darstellung von **17** unter Verwendung von Trockeneis ein effektiver Druckausgleich zu gewährleisten.

Die Reinigung der erhaltenen dppf-Derivate erfolgte stets säulenchromatographisch. Dabei wurde im Fall von **13** - **16** auf Aluminiumoxid als stationäre Phase und *n*-Hexan-Diethylether- (**14**, **16**) bzw. Ethylacetat-Diethylether-Mischungen (**13**, **15**) als Eluens zurückgegriffen. Im Gegensatz dazu erfordert die dppf-Carbonsäure **17**, welche zunächst durch Säurezugabe aus dem entsprechenden Carboxylat freigesetzt werden muss, neben der Säulenchromatographie an Kieselgel die Verwendung von Laufmittelgemischen deutlich höherer Polarität (Diethylether-Aceton-Mischungen, in Abhängigkeit von der Natur der stationären Phase sind ggf. noch 5 Vol% Ameisensäure zu addieren).

Auf diese Weise konnten alle neu dargestellten dppf-Derivate analysenrein in moderaten bis exzellenten Ausbeuten erhalten werden. Die geringeren Ausbeuten im Fall des Thioethers **13** lassen sich ggf. mit der Anwesenheit von Wasserspuren im (unbehandelten) Dimethyldisulfid erklären, die des Esters **16** kann auf mögliche Nebenreaktionen wie die zweifache Substitution am Chlorformiat zurückgeführt werden. Alle aufgeführten dppf-Derivate mit Ausnahme von **16** (zäh viskoses, oranges Öl) fallen als gelbe Feststoffe an.

Hinsichtlich der Alternativdarstellung der dppf-Carbonsäure **17** durch Verseifung des Esters **16** ist anzumerken, dass die erzielbare Ausbeute deutlich unter der der direkten Synthese liegt (ca. 60 % über zwei Stufen vs. 80 %). Der eigentliche Verseifungsschritt in einer Kaliumhydroxid-Wasser-Tetrahydrofuran-Mischung verläuft praktisch quantitativ, allerdings ist dabei strikt auf den Ausschluss von Luftsauerstoff zu achten, da es ansonsten in nicht unerheblichem Maße zur Oxidation der Phosphoratome kommen kann. Ein wesentlicher Vorzug dieser Route ist dabei jedoch in dem Umstand zu sehen, dass, falls kein Trockeneis verfügbar ist, bei der Synthese von **17** auf den Umgang mit Gasen bzw. Gasflaschen verzichtet werden kann.

Anhand der Synthese von **13** - **17** wird deutlich, dass die entwickelte Synthesevorschrift die einfache und problemlose Einführung unterschiedlicher funktioneller Gruppen gestattet. Bereits auf diesem Wege ist es somit möglich, die Chemie des dppf deutlich zu erweitern. So sollte sich **13** mit seiner Schwefel-Gruppe beispielsweise an geeignete Oberflächen adsorbieren lassen,^[68] während **14** ggf. zur selektiven Koordination unterschiedlicher Metallfragmente befähigt sein könnte. Die reaktive Aldehyd-Funktion von **15** würde sich in einfacher Art und Weise derivatisieren lassen (z. B. zum Oxim^[69] oder Hydrazon,^[70] zur Methylenhydroxy-Gruppe^[71] oder zum Nitril^[72]) und so den Zugang zu einer Vielzahl neuartiger Diphosphane eröffnen. Die dppf-Carbonsäure **17** schließlich könnte durch Esterbindung oder Peptidkuppung^[11d] in einfacher Weise an geeignete Träger(moleküle) angebunden und dadurch vielfältig nutzbar gemacht werden.

Sollen andere als die hier beschriebenen Funktionalitäten auf die gezeigte Weise an Ferrocenyl-Diphosphane des Typs **12** gebunden werden und würden die jeweils erforderlichen Elektrophile die Anwesenheit von dreiwertigem Phosphor nicht tolerieren, so bietet sich neben der Anwendung von Schutzgruppentechniken die Einführung entsprechender Gruppen bereits bei der Synthese der dppf-Derivate an.

4.4.1.2 Einführung von funktionellen Gruppen bei der Molekülsynthese

Prinzipiell sollte es möglich sein, Funktionalitäten im Zuge der Synthese von dppf-Derivaten des Typs **12** sowohl auf dem Wege der Ringöffnung des Phospha-[1]Ferrocenophans als auch durch sukzessive Substitution der Bromatome von Dibromferrocen einzuführen (**Abb. 4.18**).

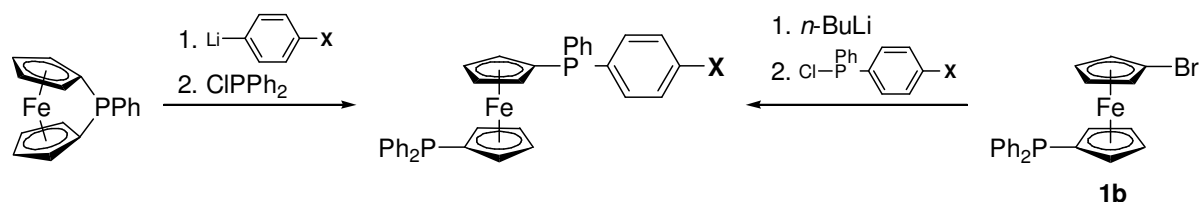


Abb. 4.18: Mögliche Einführung funktioneller Gruppen bei der Synthese von dppf-Derivaten.

Unabhängig von der gewählten Taktik bestehen jedoch Einschränkungen hinsichtlich der Toleranz funktioneller Gruppen. So ist es in beiden Fällen erforderlich, einen Halogen-Metall-Austausch am substituierten Aromaten durchzuführen (zur Ringöffnung des [1]Ferrocenophans bzw. zur Darstellung des entsprechend substituierten Chlordiphenylphosphans), was die Anwesenheit von Funktionalitäten mit aciden Wasserstoffatomen (z. B. $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$) und/oder elektrophilen Zentren (z. B. $-\text{CHO}$, $-\text{CO}_2\text{R}$) ausschließt.

Verhalten sich die Gruppen dagegen inert gegenüber Metallierungsreagenzien wie *n*-Butyllithium (z. B. Alkylreste, Ether, tertiäre Phosphane oder Amine), ist deren Einführung auf die beschriebene Weise problemlos möglich. Alternativ dazu können unter Umständen geeignete Schutzgruppen verwendet werden.

Im Rahmen der durchgeführten Arbeiten wurde die Methode der Einführung funktioneller Gruppen durch Substitution am Dibromferrocen aufgrund des vergleichsweise hohen Syntheseaufwands (in jedem Fall muss zunächst ein entsprechend substituiertes Chlorphosphan dargestellt werden) lediglich zur Darstellung des dppf-Bromids **12** angewendet. Sieht man von diesem Aufwand ab, besitzt die Methode jedoch prinzipiell unbestreitbare Vorzüge hinsichtlich Atomökonomie und Produktreinigung (siehe hierzu **Abschnitt 4.3.3**). Da zweifach- PPh_2 -

substituierte Ferrocenyl-Diphosphane wie **12** auf dem Wege der Ferrocenophan-Route jedoch deutlich schneller zugänglich sind, wurde dieser Methodik der Vorzug eingeräumt.

Die größte Bedeutung hinsichtlich einer Einführung im Zuge der Molekülsynthese kommt denjenigen Substituenten zu, welche über ein Atom hoher Elektronegativität an das dppf-Gerüst gebunden sind, da in diesen Fällen oft keine geeigneten Elektrophile, welche zudem die Anwesenheit von P(III)-Zentren tolerieren, verfügbar sind. Neben Halogen-Substituenten wie im dppf-Bromid **12** betrifft dies insbesondere Stickstoff- und Sauerstoff-gebundene Funktionalitäten, und auch Alkylreste sollten so am zweckmäßigsten einzuführen sein.

Im Rahmen der Untersuchungen wurden auf diesem Wege die Trifluormethyl-substituierte Verbindung **18**, der Methylether **19** sowie das primäre Amin **20** dargestellt (Abb. 4.19).

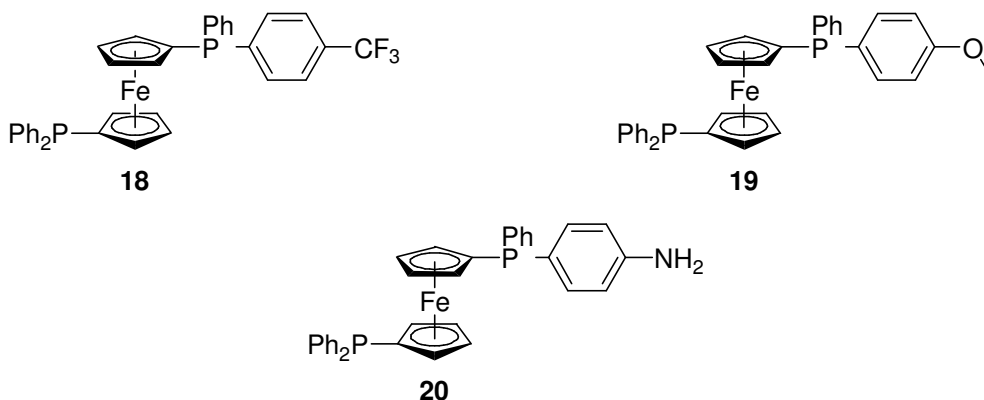


Abb. 4.19: Verbindungen **18** - **20**, dargestellt durch Ringöffnung des [1]Ferrocenophans.

Die in Abschnitt 4.3.1 beschriebenen Reaktionsbedingungen zur ringöffnenden Darstellung von **12** konnten dabei jedoch nicht unverändert für **18** - **20** übernommen, sondern mussten insbesondere im Fall des Ethers **19** und desamins **20** hinsichtlich mehrerer Parameter angepasst werden. Ursächlich hierfür waren die unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften der jeweils verwendeten Brombenzole. Da 1-Brom-4-trifluormethylbenzol, welches zur Synthese von **18** Verwendung fand, wie 1,4-Dibrombenzol (**12**) als aktivierter (elektronenarmer) Halogenaromat aufzufassen ist, konnten für die Darstellung von **18** Reaktionsbedingungen ähnlich denen für **12** gewählt werden (Abb. 4.20).

Wie im Fall von **12** erwies es sich auch bei **18** als ausreichend, den Halogen-Metall-Austausch mit *n*-Butyllithium in Diethylether durchzuführen. Da Mehrfach-Metallierungen am Aromaten ausgeschlossen werden konnten, wurde für die Reaktionstemperatur ein Bereich von -30 bis -40 °C gewählt. Unter diesen Bedingungen erfolgte der Brom-Lithium-Austausch glatt und vollständig innerhalb von einer Stunde.

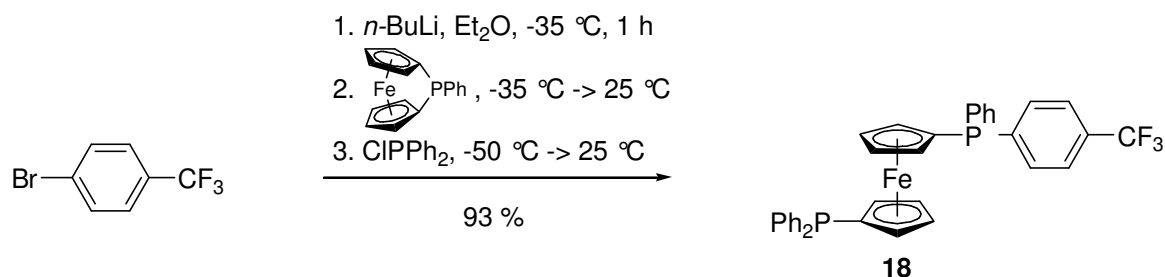


Abb. 4.20: Darstellung des CF_3 -substituierten dppfs **18**.

Nach Zugabe des [1]Ferrocenophans wurde der Ansatz auf $25\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt, anschließend wieder abgekühlt und mit dem Chlorphosphan versetzt. Die verwendeten Stoffmengenäquivalente entsprachen denen der Darstellung von **12**.

Im Gegensatz dazu handelt es sich bei *p*-Bromanisol, mit welchem die Synthese des Methylethers **19** erfolgte, um einen vergleichsweise stark desaktivierten Aromaten. Ein vollständiger Halogen-Metall-Austausch, der analog zu dem bei der Synthese von **12/18** durchgeführt würde, könnte daher mitunter mehrere Stunden in Anspruch nehmen. Da es in dieser Zeit ggf. auch zur *ortho*-Deprotonierung des Anisols kommen (die OMe-Funktion stellt in diesem Zusammenhang eine *ortho*-dirigierende Gruppe dar)^[73] und dies zur Bildung von untrennbaren Mischungen isomerer Produkte führen könnte, wurde der Halogen-Metall-Austausch in wesentlich reaktiverem Milieu durchgeführt (**Abb. 4.21**).

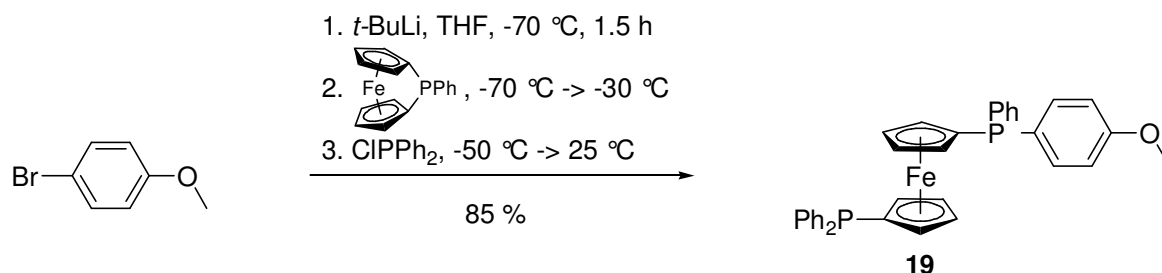


Abb. 4.21: Darstellung des dppf-Methylethers **19**.

Dies beinhaltet neben der Verwendung von Tetrahydrofuran als Lösungsmittel den Einsatz von (zwei Äquivalenten) *t*-Butyllithium als Metallierungsreagenz. Um Nebenreaktionen zu verhindern, erfolgte der Halogen-Metall-Austausch in diesem Fall bei deutlich tieferer Temperatur ($-70\text{ }^\circ\text{C}$). Unter den gewählten Bedingungen erfolgte dieser rasch und vollständig innerhalb von 90 Minuten, anschließend wurde das Phospha-[1]Ferrocenophan in der Kälte zugegeben und das Kältebad entfernt. Aufgrund der Unbeständigkeit lithierter Ferrocene in Tetrahydrofuran bei Temperaturen über $-40\text{ }^\circ\text{C}$ ^[13] wurde im Zuge der Ringöffnung dabei nicht auf $25\text{ }^\circ\text{C}$, sondern lediglich auf -30 bis $-20\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt und in diesem Temperaturbe-

reich so lange gerührt, bis die tiefrote Farbe des zyklischen Ferrocens verschwunden war. Anschließend wurde erneut abgekühlt, das Chlorphosphan zugegeben und auf 25 °C erwärmt. Die Darstellung des Amins **20** erfolgte im Gegensatz zu der der Verbindungen **19** und **20** nicht direkt, sondern wurde unter Einsatz von Schutzgruppen durchgeführt. Da ein Halogen-Metall-Austausch an *p*-Bromanilin aufgrund der Acidität der N-H-Protonen nicht möglich ist, wurde dieses zunächst in die entsprechende (literaturbeschriebene) Bis(trimethylsilyl)amin-Spezies^[74] überführt (Abb. 4.22).

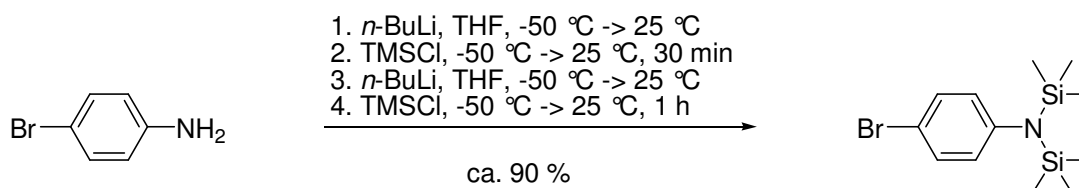


Abb. 4.22: Darstellung von TMS-geschütztem *p*-Bromanilin.

Hierzu wurde *p*-Bromanilin zunächst mit *n*-Butyllithium einfach deprotoniert und das Lithiumamid mit Trimethylsilylchlorid ins monosilylierte Anilid überführt. Dieses wurde ohne weitere Aufarbeitung auf analogem Wege einer erneuten Deprotonierungs-Silylierungs-Sequenz unterworfen und das resultierende, zweifach TMS-geschützte *p*-Bromanilin durch Vakuumdestillation, nach welcher es als klare, farblose Flüssigkeit in exzellenter Ausbeute anfiel, gereinigt.

Der Halogen-Metall-Austausch am silylierten Bromanilin im Zuge der Synthese des Amins **20** erfolgte wie im Fall des Ethers **19** in Tetrahydrofuran, als Metallierungsreagenz wurde, da eine *ortho*-Deprotonierung des Substrats nicht zu befürchten war, auf das weniger reaktive *n*-Butyllithium zurückgegriffen (Abb. 4.23).

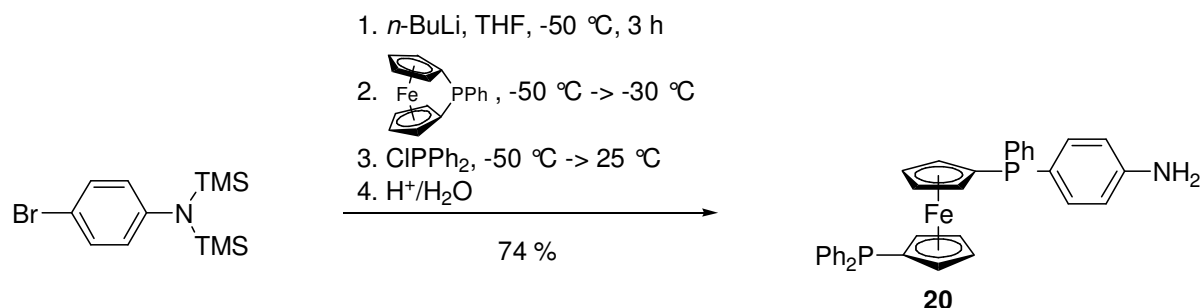
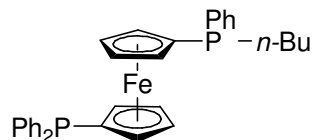


Abb. 4.23: Darstellung des dppf-Amins **20**.

Unter den gewählten Bedingungen verlief der Halogen-Metall-Austausch am TMS-geschützten Bromanilin zwar vergleichsweise langsam, erfolgte aber ohne die Bildung von Ne-

benprodukten. Von besonderer Bedeutung ist dabei das Einhalten der Reaktionszeiten. Wurde das [1]Ferrocenophan zu früh zugegeben, d. h. zu einem Zeitpunkt, an dem noch unumgesetztes *n*-Butyllithium anwesend ist, so ist dies anhand der Bildung von



ersichtlich. Das betreffende Nebenprodukt kann säulenchromatographisch zwar sehr einfach abgetrennt werden, die erzielbare Produktausbeute an **20** reduziert sich durch dessen Bildung aber beträchtlich (da zur Ringöffnung ein 2.5-facher Überschuss an lithierter Spezies erforderlich ist, verringert ein nur 90 %iger Halogen-Metall-Austausch die Ausbeute um 25 %).

Nach Zugabe des Phospha-[1]Ferrocenophans wurde der Reaktionsansatz wie im Fall des Ethers **19** lediglich auf ca. -30 °C erwärmt und bei dieser Temperatur bis zum Verschwinden der vom zyklischen Ferrocen herrührenden Rotfärbung gerührt. Anschließend wurde erneut abgekühlt, das Chlorphosphan addiert und auf 25 °C erwärmt.

Die durch Ringöffnung des Ferrocenophans dargestellten dppf-Derivate **18** - **20** wurden auf säulenchromatographischem Wege gereinigt. Wie in **Abschnitt 4.3.1** für die Reinigung des dppf-Bromids **12** beschrieben, besteht die wesentliche Herausforderung dabei in der vollständigen Abtrennung der in Form substituierter „Triphenylphosphane“ anfallenden Nebenprodukte ($\text{Ph}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-CF}_3)$ im Fall von **18**, $\text{Ph}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-OMe})$ bei **19** und $\text{Ph}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-NH}_2)$ bei **20**). Diese gelingt umso leichter, je weniger der neu eingeführte Substituent das säulenchromatographische Laufverhalten der Verbindungen beeinflusst (**Abb. 4.24**).

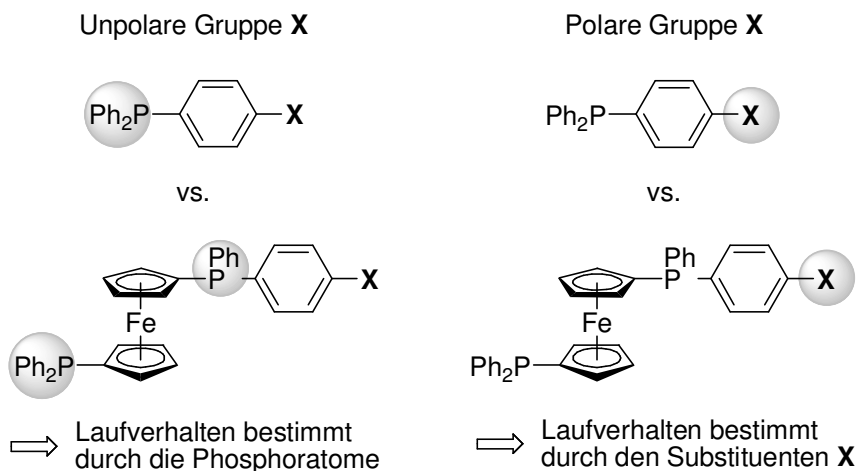


Abb. 4.24: Beeinflussung des säulenchromatographischen Laufverhaltens durch Substituenteneffekte im Fall funktionalisierter dppf-Diphosphane.

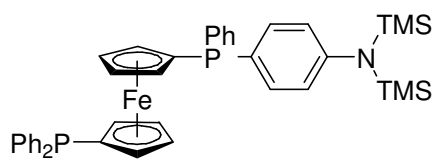
Vergleicht man das säulenchromatographische Laufverhalten eines funktionalisierten dppfs mit dem des entsprechenden, im Zuge der ringöffnenden Synthese anfallenden Nebenprodukts, so lässt sich feststellen, dass dieses im Fall unpolarer Substituenten wie dem Bromatom (**12**) bzw. der CF_3 -Gruppe (**18**), welche nur wenig mit dem Säulenfüllmaterial (der stationären Phase) in Wechselwirkung treten, in erster Linie durch die (Anzahl der) Phosphoratome im Molekül bestimmt wird. Eine Trennung von Mono- und Diphosphan kann folglich aufgrund der ausreichend großen Laufunterschiede vergleichsweise einfach erfolgen.

Deutlich schwieriger gestaltet sich die Produktreinigung im Zuge der Ringöffnung jedoch, wenn dabei polare, stark mit der stationären Phase wechselwirkende funktionelle Gruppen eingeführt werden. In solchen Fällen beeinflusst der Substituent X das säulenchromatographische Laufverhalten mitunter so maßgeblich, dass die Anzahl der Phosphoratome im Molekül hierfür unerheblich wird. Da eine chromatographische Trennung von Diphosphan und Nebenprodukt ($\text{Ph}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-X})$) unter diesen Umständen kaum mehr möglich ist, ist hierin eine Grenze der Synthesestrategie zu sehen.

Die säulenchromatographische Reinigung des CF_3 -Derivats **18** erfolgte wie die des Ethers **19** an Aluminiumoxid als stationäre Phase mit *n*-Hexan-Diethylether-Mischungen als Eluens. Dabei wurde im Fall von **18** mit einem *n*-Hexan:Diethylether-Verhältnis von 20:1 begonnen und dieses durch sukzessive Diethylether-Zugabe auf einen Wert von 4:1 erhöht. Der deutlich polarere Ether **19** wurde ebenfalls unter Verwendung eines *n*-Hexan:Diethylether-Gradienten chromatographiert, allerdings wurde hier mit einem Verhältnis von 5:1 begonnen und das Produkt schließlich mit *n*-Hexan:Diethylether = 1:1 eluiert.

Auf diese Weise gelang es in beiden Fällen, das jeweilige Nebenprodukt $\text{Ph}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-CF}_3)$ (**18**) bzw. $\text{Ph}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-OMe})$ (**19**) quantitativ abzutrennen und die gewünschten Produkte analysenrein zugänglich zu machen. Der Ether **19** wurde als gelber Feststoff in 85 %iger Ausbeute erhalten, **18** fiel in einer Ausbeute von 93 % in Form eines zähen orangen Öls, welches im Laufe der Zeit zu einem glasartigen Feststoff erstarrt, an.

Die Reinigung des Amins **20** gestaltete sich deutlich aufwändiger als die der Verbindungen **18** und **19**. Dabei ist anzumerken, dass das Bis(trimethylsilyl)amin-substituierte dppf



welches das eigentliche Produkt der durchgeführten Synthese darstellt, nicht isoliert, sondern durch Zugabe von 1M Salzsäure direkt zum primären aromatischen Amin umgesetzt wurde.

Da **20** und das Nebenprodukt $\text{Ph}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-NH}_2)$ in die Gruppe derjenigen Verbindungen fällt (siehe **Abb. 4.24**), bei denen das säulenchromatographische Laufverhalten maßgeblich durch den Substituenten (NH_2) beeinflusst wird, wurde ein wesentlicher Anteil des Nebenprodukts im Vorfeld der Chromatographie durch Behandeln mit Salzsäure abgetrennt.

Hierzu wurde das Rohprodukt in einer 1:1-Mischung aus Dichlormethan und Toluol aufgenommen und mehrfach mit 1M Salzsäure gewaschen. Anschließend wurde die organische Phase neutralisiert, eingengt und der Rückstand an Kieselgel chromatographiert. Als Laufmittel zur Abtrennung von verbliebenem $\text{Ph}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-NH}_2)$ wurde Dichlormethan, welchem 2.5 Vol% Triethylamin zugesetzt worden war, verwendet, das Amin **20** wurde dann mit Dichlormethan:Diethylether = 1:1 (ebenfalls mit 2.5 Vol% Triethylamin) eluiert und analysenrein als gelber Feststoff in 74 % Ausbeute erhalten. Damit konnten neun verschiedenartige bzw. verschiedene funktionelle Gruppen in das dppf-Molekül eingeführt werden (**Abb. 4.25**).

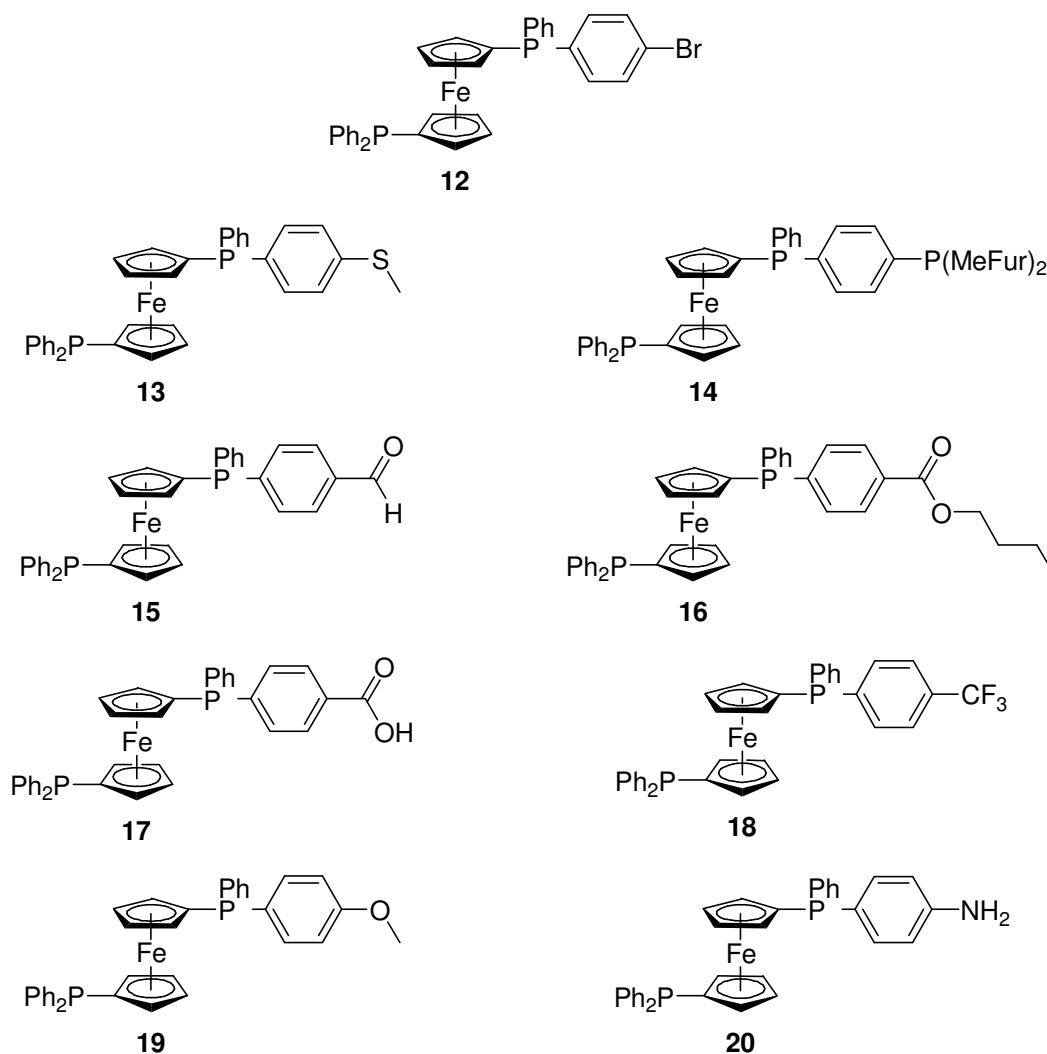
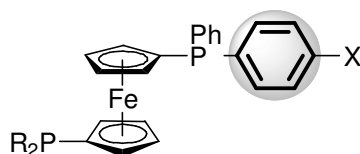


Abb. 4.25: Synthetisierte dppf-Derivate mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen.

Das breite Spektrum der eingeführten Funktionalitäten in Verbindung mit den durchwegs guten erhaltenen Ausbeuten belegt zweifellos sowohl die universelle Anwendbarkeit wie auch die Leistungsfähigkeit der entwickelten Syntheserouten. Die Vielzahl möglicher Substituenten kann zweifellos ihren Beitrag dazu leisten, die ohnehin schon vielfältige Chemie des dppf weiter zu bereichern.

4.4.2 Variation des aromatischen Brückenbausteins

Nach Abschluss der Studien zur Modifizierung der funktionellen Gruppe X sollte im Weiteren untersucht werden, ob auch der aromatische Brückenbaustein zwischen X und Phosphoratom in Ferrocenyl-Diphosphanen des Typs



variiert werden kann.

Derartige Variationen können vor allem dann von Bedeutung sein, wenn es darum geht, entsprechende Verbindungen auf der Oberfläche fester Träger zu immobilisieren. Um ungewollte Abschirmungen des vergleichsweise starren Molekülgerüsts zu verhindern, sollte es sich in solchen Fällen als günstig erweisen, den Abstand zwischen den Phosphoratom und der Oberfläche zu vergrößern. Wie in **Abb. 4.26** gezeigt, würde sich dies am einfachsten durch eine Verlängerung der aromatischen Brücke verwirklichen lassen.

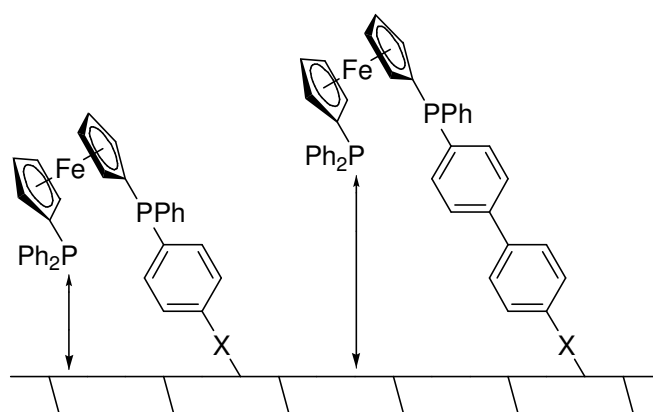


Abb. 4.26: Schematische Gegenüberstellung zweier immobilisierter dppf-Moleküle (Phenyl-Brücke links, Biphenyl-Brücke rechts).

Derartige Variationen sollten sich analog zu den Modifizierungen der funktionellen Gruppe X sowohl im Zuge der Molekülsynthese (siehe **Abschnitt 4.4.1.1**) als auch nachträglich, d. h.

ausgehend von geeigneten Vorläufermolekülen (siehe **Abschnitt 4.4.1.2**), realisieren lassen. Die Anwendbarkeit letzterer Variante konnte bereits für das von **12** abgeleitete Monophosphan $\text{FcP(Ph)(C}_6\text{H}_4\text{-4-Br)}$ anhand der Palladium-vermittelten Suzuki-Kreuzkupplung mit *p*-Tolylboronsäure, welche in der eigenen Arbeitsgruppe durchgeführt wurde, bewiesen werden (**Abb. 4.27**).^[73]

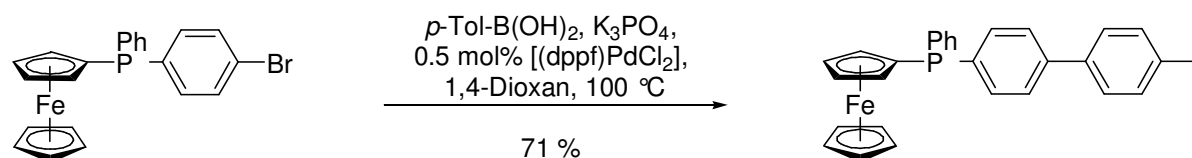


Abb. 4.27: Suzuki-Kreuzkupplung am von **12** abgeleiteten Monophosphan.^[73]

Untersuchungen hinsichtlich der Umsetzung entsprechender Diphosphane stehen jedoch noch aus und sind nicht Gegenstand dieser Arbeit, da der Schwerpunkt im Weiteren auf der Modifizierung im Zuge der Molekülsynthese liegen soll. Dabei wäre es wie im Fall der Einführung funktioneller Gruppen denkbar, sowohl die Methode der Ringöffnung als auch die der sukzessiven Brom-Substitution anzuwenden (**Abb. 4.28**).

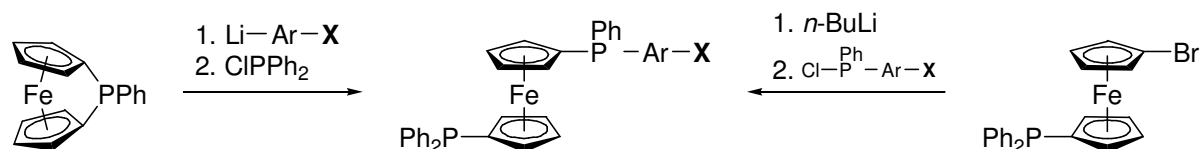


Abb. 4.28: Einführung aromatischer Brückenbausteine bei der Synthese von dppf-Derivaten.

Da für beide Varianten dieselben Anforderungen hinsichtlich der verwendeten Substrate gelten und letztere auch hier zunächst die mehrstufige Synthese eines entsprechend substituierten Chlorphosphans erforderlich macht, wurde im Rahmen der Untersuchungen auf die kürzere und schnellere Ferrocenophan-Route zurückgegriffen. Als Substrat zur Ringöffnung wurde 4-Brom-4'-lithiobiphenyl gewählt, welches wie *p*-Bromphenyllithium ausgehend von der korrespondierenden Dibrom-Spezies durch selektive Monolithiierung generierbar ist. Das dadurch zugängliche Biphenyl-substituierte Ferrocenyl-Diphosphan **21** würde eine dem dppf-Bromid **12** vergleichbare Folgechemie möglich machen und ebenso vielfältig derivatisierbar sein (**Abb. 4.29**).

Die Darstellung der Brombiphenyl-substituierten Verbindung **21** erfolgte weitgehend analog zu der des entsprechenden dppf-Bromids **12**, die üblicherweise eingesetzten Stoffmengenäquivalente - 2.6 Eq. Bromaromat, 2.5 Eq. Butyllithium und 2.6 Eq. Chlorphosphan bezogen

auf das Ferrocenophan - wurden auch hier beibehalten. Da 4,4'-Dibrombiphenyl im Gegensatz zum entsprechenden Dibrombenzol insbesondere in kaltem Diethylether nahezu unlöslich ist, wurde der Halogen-Metall-Austausch in Tetrahydrofuran durchgeführt. Die Reaktionstemperatur wurde dabei aufgrund des reaktiveren Mediums unter der im Falle von **12** gehalten ($\leq -60\text{ }^{\circ}\text{C}$).

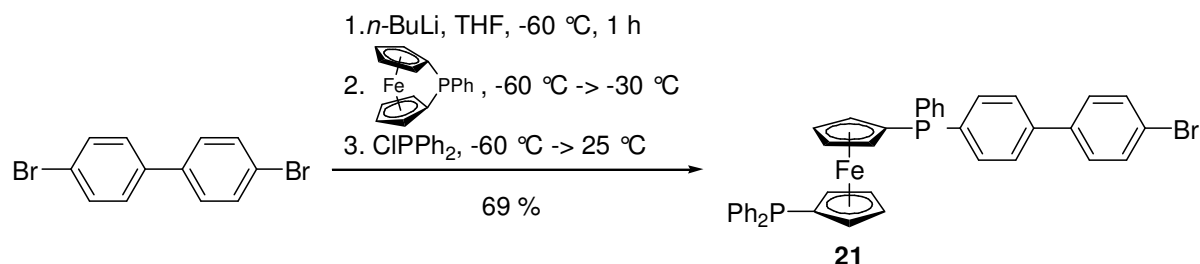
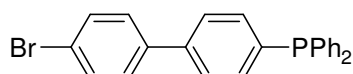


Abb. 4.29: Synthese des Biphenyl-substituierten dppf-Bromids **21**.

Nachdem der Brom-Lithium-Austausch vollständig erfolgt war, wurde das Ferrocenophan zugegeben und der Ansatz so lange bei ca. $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt, bis visuell keine Rotfärbung der Reaktionslösung mehr erkennbar war. Anschließend wurde erneut abgekühlt, das Chlorphosphan zugegeben und auf $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt.

Die Reinigung von **21** erfolgte wie die des dppf-Bromids **12** säulenchromatographisch an Aluminiumoxid mit *n*-Hexan-Toluol-Mischungen als Eluens. Da es sich bei **21** sowie bei dem entsprechenden Nebenprodukt



um vergleichsweise schwer lösliche Verbindungen handelt, war es erforderlich, zu dessen Abtrennung den Toluol-Anteil im Laufmittel signifikant zu erhöhen (von 15:1 (**12**) auf nunmehr 4:1). Die hierdurch hervorgerufene deutlich schlechtere Trennwirkung konnte durch einen höheren Füllstand der Chromatographiesäule nur teilweise kompensiert werden.

Um dennoch ein analysenreines Produkt zu erhalten, erwies sich aufgrund der erwähnten Schwerlöslichkeit ein einmaliges Umkristallisieren in Toluol/*n*-Hexan bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ als ausreichend. Das Brombiphenyl-substituierte Diphosphan **21** konnte so in 69 % Ausbeute in Form eines hellgelben Feststoffs isoliert werden.

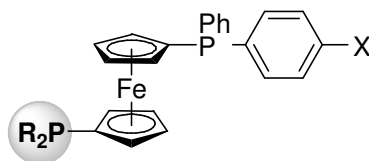
Die erfolgreiche Darstellung von **21** kann als Beweis dafür gelten, dass sich auf dem entwickelten Wege der Ferrocenophan-Ringöffnung neben funktionalisierten Phenyl- auch entsprechende Biphenyl-Einheiten effizient in Moleküle des dppf-Typs einführen lassen. Da sich das Biphenyl **21** trotz seiner allgemein geringeren Löslichkeit noch ausreichend in Tetrahydrofuran löst, sollte es sich wie das Bromid **12** in einfacher Weise derivatisieren lassen. Die Pro-

duktreinigung würde dann aber idealerweise durch Anwendung von Kristallisationstechniken erfolgen.

Insgesamt muss aber der Schluss gezogen werden, dass für Variationen des aromatischen Spacers in Molekülen des dppf-Typs deutlich weniger Raum zu bleiben scheint als für Modifikationen hinsichtlich der funktionellen Gruppe, da der Einfluss der Löslichkeit von Substraten und Produkten bei ausgedehnten aromatischen Systemen in diesem Zusammenhang immer mehr an Bedeutung gewinnt und damit die Durchführung der beschriebenen Syntheserouten zunehmend erschwert wird.

4.4.3 Variation der Phosphangruppe

Nach Abschluss der Studien zur Modifizierung der funktionellen Gruppe sowie zur Variation der aromatischen Brückeneinheit zwischen funktioneller Gruppe und Phosphoratom soll an dieser Stelle geklärt werden, in wie weit die organischen Reste R der Phosphaneinheit, welche sich in 1'-Position der Moleküle des Typs



befindet, auf dem Wege der entwickelten Syntheserouten ausgetauscht werden können. Modifizierungen in dieser Hinsicht wären vor allem für katalytische Anwendungen interessant, da es so möglich ist, die räumlichen und elektronischen Eigenschaften der verwendeten Ferrocenyl-Diphosphane direkt und maßgeblich zu beeinflussen (siehe hierzu auch **Kapitel 3**). Die potentiellen Liganden ließen sich auf diese Weise einfach an unterschiedlichste katalytische Anforderungen anpassen.

Zur Veranschaulichung dieser Sachverhalte seien im Weiteren zwei Beispiele für das Maßschneidern von Liganden auf Basis 1,1'-disubstituierter Ferrocenylphosphane vorgestellt:

Meunier *et al.* konnten zeigen, dass im Fall der allylischen Aminierung sowohl Aktivität als auch Produktivität von Katalysatorsystemen der Zusammensetzung $(C_5H_4PR_2)_2Fe$ / $\frac{1}{2} [(\eta^3-C_3H_5)PdCl]_2$ ausgehend von dppf ($R = Ph$) durch den sukzessiven Austausch von Phenyl- gegen elektronenziehende Methylfuryl-Reste ($R = MeFur$) signifikant gesteigert werden können (**Abb. 4.30**).^[16a]

Eintrag	Diphosphan	mol% [Pd]	t [h]	Produktverhältnis mono/di	TON	TOF
1		1.0	1	96/4	100	100
2		0.01	2	91/9	10000	5000
3		0.01	1	96/4	10000	10000

Abb. 4.30: Ergebnisse von Meunier *et al.* für die Substitution von Allylacetat mit Anilin.^[16a]

Während im Fall von dppf **11** (Eintrag 1) eine vergleichsweise hohe Katalysatorkonzentration von 1.0 mol% [Pd] erforderlich ist, um bei der Aminierung von Allylacetat mit Anilin innerhalb von einer Stunde bei Raumtemperatur quantitativen Umsatz zu erzielen, gelingt dies im Fall des zweifach-Methylfuryl-substituierten Ferrocenyl-Diphosphans (Eintrag 2) bereits mit 0.01 mol% [Pd] nach zwei Stunden. Diese Aktivitätssteigerung um den Faktor 50 lässt sich durch den Austausch der beiden verbliebenen Phenylgruppen nochmals markant erhöhen, sodass mit dem perfurylierten dppf-analogen Diphosphan (Eintrag 3) unter analogen Bedingungen TOF-Werte von 10000 erreicht werden.^[16a]

Am Beispiel der von Meunier *et al.* erhaltenen Ergebnisse lässt sich sehr gut zeigen, dass bereits geringe Änderungen der elektronischen Ligandenstruktur (Eintrag 1 → Eintrag 2 in **Abb. 4.30**) ausreichen können, um signifikante Unterschiede hinsichtlich der katalytischen Leistungsfähigkeit zu bewirken. Zudem wird ersichtlich, dass es sich bei der allylischen Substitution um eine katalytische Reaktion handelt, welche durch Verwendung elektronenarmer, wenig basischer Phosphansysteme deutlich begünstigt wird.^[16a]

Im Gegensatz dazu stellt die Suzuki-Kreuzkupplung eine katalytische Umsetzung dar, die bei Verwendung desaktivierter bzw. unreaktiver Substrate üblicherweise^[75] die Anwesenheit elektronenreicher, stark basischer Liganden erfordert. Dies konnte unter anderem von Colacot

et al. anhand von Studien zu „herausfordernden Suzuki-Kupplungsreaktionen“ in beeindruckender Art und Weise belegt werden.^[76]

Als Modellreaktion wurde hierbei einerseits die Umsetzung von Phenylboronsäure mit 2-Chlor-*m*-Xylol, einem in hohem Maße sterisch gehinderten, desaktivierten Substrat, gewählt (**Abb. 4.31**).^[76]

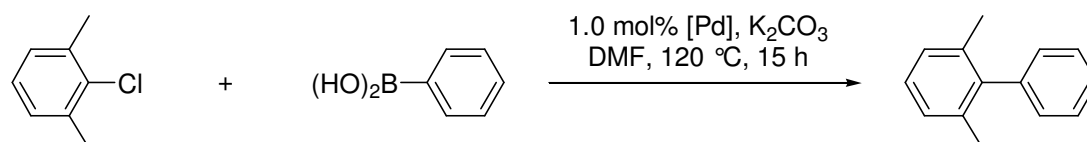
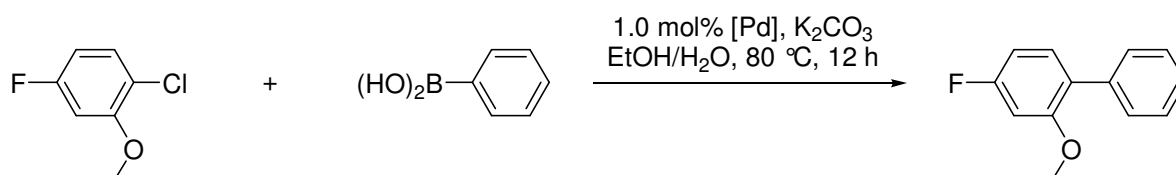


Abb. 4.31: Suzuki-Kupplung von 2-Chlor-*m*-Xylol nach Colacot *et al.*^[76]

Im direkten Ligandenvergleich von **11** mit dem analogen *t*-Butylderivat zeigte sich dabei, dass es im ersten Fall ([*(dppf)*PdCl₂]) unter Verwendung von 1.0 mol% [Pd] nach 15 Stunden bei 120 °C in N,N-Dimethylformamid zu keinerlei Umsetzung gekommen war, während mit [*d(t-bu)pf*]PdCl₂ (*d(t-bu)pf*: 1,1'-Bis(di(*t*-butyl)phosphanyl)ferrocen) unter ansonsten identischen Bedingungen ein Umsatz von 66 % verzeichnet werden konnte.^[76]

Vergleichbare Tendenzen ergaben sich auch bei der Umsetzung von 2-Chlor-4-fluoranisol mit Phenylboronsäure in einer Ethanol-Wasser-Mischung bei 80 °C (1.0 mol% [Pd]) (**Abb. 4.32**).^[76]



[Pd] =	Umsatz [%]
[<i>(dppe)</i>]PdCl ₂]	5
[<i>(dppf)</i>]PdCl ₂]	4
[<i>(d(i-pr)pf)</i>]PdCl ₂]	9
[<i>(d(t-bu)pf)</i>]PdCl ₂]	65

Abb. 4.32: Suzuki-Kupplung von 2-Chlor-4-fluoranisol in Ethanol/Wasser nach Colacot.^[76]

Die von Colacot *et al.* auf ihre Eignung als (Prä)Katalysatoren für Suzuki-Kreuzkupplungen unreaktiver Arylhalogenide hin untersuchten isostrukturellen Diphosphan-Palladium-Komplexe machen somit unmissverständlich klar, welche Anforderungen in diesem Zusammenhang an einen effizienten Liganden zu stellen sind. Während sich die PdCl₂-Komplexe der

vergleichsweise wenig basischen Phosphane dppe (dppe: 1,2-Bis(diphenylphosphanyl)ethan) und dppf als nahezu inaktiv zeigen, werden mit dem stark σ -donierenden *t*-Butyl-Derivat stets gute bis sehr gute Ergebnisse erhalten. Dass hierbei neben elektronischen auch sterische Einflüsse von Bedeutung sind, lässt sich anhand des Vergleichs von $[(d(i\text{-pr})\text{pf})\text{PdCl}_2]$ ($d(i\text{-pr})\text{pf}$: 1,1'-Bis(di(*i*-propyl)phosphanyl)ferrocen) und $[(d(t\text{-bu})\text{pf})\text{PdCl}_2]$ belegen.

Obwohl mit dem *i*-Propyl-analogen dppf ein relativ stark basisches Phosphan anwesend ist, bleibt dessen katalytische Leistungsfähigkeit weit hinter der der räumlich deutlich anspruchsvolleren *t*-Butyl-Verbindung zurück (9 vs. 65 % Umsatz nach 12 Stunden, **Abb. 4.32**).

Auf Basis der von Colacot *et al.* erhaltenen Ergebnisse kann folglich der Schluss gezogen werden, dass Suzuki-Kreuzkupplungen insbesondere im Fall anspruchsvoller Substrate die Gegenwart basischer und sterisch anspruchsvoller Liganden erfordern.^[76]

Die beiden gewählten Beispiele mögen verdeutlichen, in welchem Umfang bereits durch einfache Variation der organischen Reste an Ferrocenylphosphanen des Typs **11** (unter Beibehaltung aller übrigen Molekülparameter wie Grundgerüst, Substitutionsmuster und Zähnigkeit) auf unterschiedliche katalytische Reaktionen Einfluss genommen werden kann. Daher sollte ein Hauptaugenmerk im Zuge der Untersuchungen zu dppf-Molekülen des Typs **12** auf der Variation der 1'-Phosphaneinheit liegen (**Abb. 4.33**).

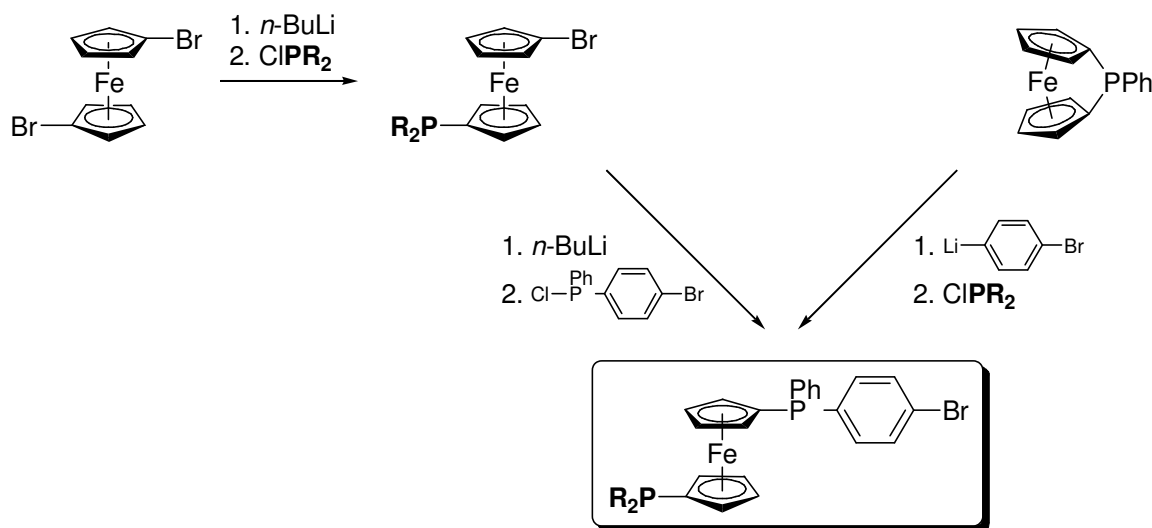


Abb. 4.33: Unterschiedliche Synthesestrategien zur Variation der 1'-Phosphanylgruppe.

In diesem Zusammenhang erschien es am zweckmäßigsten, die entsprechenden Bromsubstituierten Verbindungen zugänglich zu machen, da diese anschließend den größten Raum für Variationen hinsichtlich funktioneller Gruppen gewähren sollten.

Derartige Verbindungen können analog zu **12** sowohl auf dem Wege der Ringöffnung des Phospha-[1]Ferrocenophans wie auch ausgehend von 1,1'-Dibromferrocen durch Substitution der Bromatome synthetisiert werden. Im letzteren Fall waren dazu zunächst die entsprechenden 1-Brom-1'-phosphanylferrocene des Typs **1** darzustellen, welche nach anschließendem Halogen-Metall-Austausch mit $\text{ClP(Ph)C}_6\text{H}_4\text{-4-Br}$ funktionalisiert wurden. Durch Anwendung der beschriebenen Synthesestrategien gelang es im Rahmen der Untersuchungen, neben der bereits beschriebenen PPh_2 -Verbindung **12** die entsprechenden Furyl- (**22**), Methylfuryl- (**23**), *o*-Tolyl- (**24**), Mesityl- (**25**), Cyclohexyl- (**26**) und *t*-Butyl- (**27**) Derivate darzustellen (Abb. 4.34).

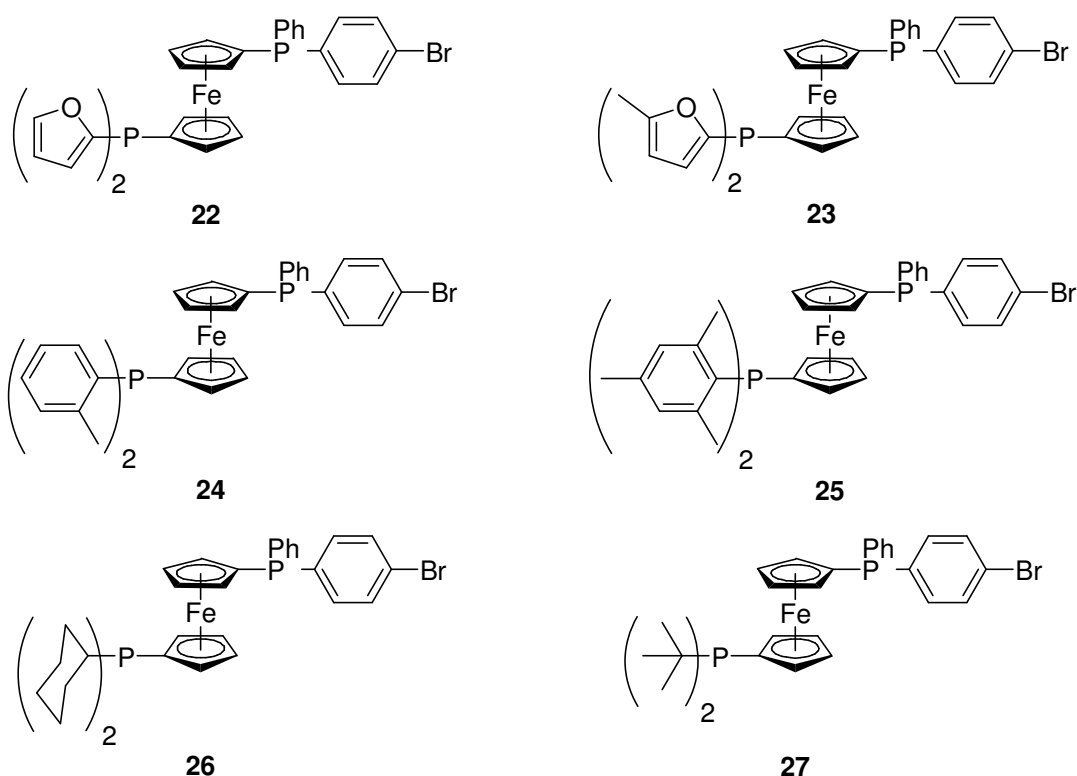


Abb. 4.34: Dargestellte Brom-substituierte Diphosphane mit variierten Phosphangruppen.

Wie im Fall des Bromids **12** ist auch bei **22** - **27** die Wahl der jeweiligen Synthesestrategie unerheblich für den Erfolg der Diphosphan-Darstellung, Unterschiede ergeben sich allenfalls im Bezug auf die erforderlichen Substratstoffmengen, die Produktreinigung sowie die erzielbaren Ausbeuten. Bei **22** sind aufgrund der CH-Acidität der 5-Position am Furylring^[77] jedoch auf beiden Wegen gewisse Einschränkungen zu verzeichnen.

Sämtliche Brom-substituierte Ferrocenyl-Diphosphane (**22** - **27**) wurden zunächst ausgehend von Phenylphospha-[1]Ferrocenophan dargestellt, zusätzlich hierzu wurden die Verbindungen **23**, **25** und **26** (insbesondere aus Gründen der Atomökonomie) ausgehend von 1,1'-Dibromferrocen synthetisiert.

Hinsichtlich der Reaktionsbedingungen zur ringöffnenden Darstellung von **22** - **27** musste zwischen reaktionsfähigen und (vergleichsweise) reaktionsträgen Chlorphosphanen unterschieden werden. Erstere (ClPFur_2 , ClP(MeFur)_2 , $\text{ClP}(o\text{-Tol})_2$ und auch ClPMes_2), welche aufgrund der aromatischen Natur ihrer organischen Reste eine mit ClPPh_2 vergleichbare Reaktivität aufweisen, erlauben im Falle von **22** - **25** die Anwendung von Bedingungen, welche vollkommen analog zu denen der Darstellung des dppf-Bromids **12** gewählt werden konnten (Abb. 4.35).

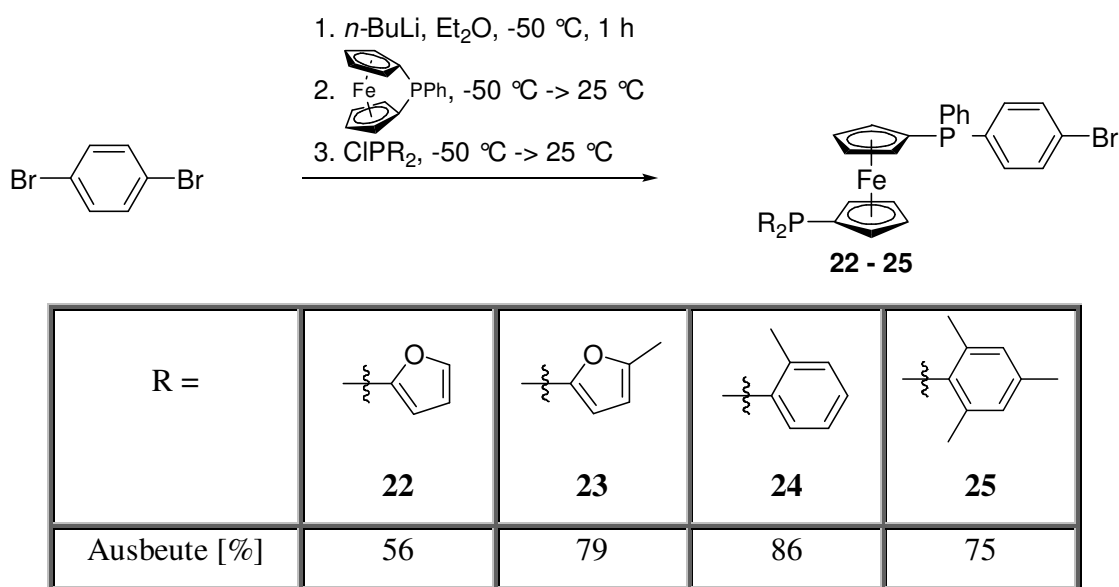


Abb. 4.35: Reaktionsbedingungen zur ringöffnenden Darstellung von **22** - **25**, die Ausbeuten beziehen sich auf die eingesetzten Stoffmengen an [1]Ferrocenophan.

Die Produktreinigung erfolgte in allen Fällen auf säulenchromatographischem Wege. Da **22** - **25** im Vergleich zum dppf-Bromid **12** durchwegs höhere Löslichkeiten aufweisen und daher bei Verwendung unpolarer Laufmittelmischungen deutlich geringere Tendenzen zur Kristallisation im Zuge der Chromatographie zeigen, kann üblicherweise auf den Zusatz von Toluol zum Laufmittel verzichtet werden.

Nach Eluieren mit n -Hexan-Diethylether-Mischungen konnten **22** - **25** analysenrein sowie in moderaten bis sehr guten Ausbeuten von 56 bis 86 % bezogen auf eingesetztes [1]Ferrocenophan erhalten werden. Ursächlich für den relativ geringen Wert im Falle des Furylphosphans **22** ist vermutlich die CH-Acidität des Furyl-Wasserstoffatoms an 5-Position,^[77] welche bei Anwesenheit lithiumorganischer Verbindungen wie 1-Brom-4-lithiobenzol zur verstärkten Bildung von Nebenprodukten führt. Das Furyl- wie das Methylfuryl-Phosphan (**22** bzw. **23**) fielen dabei als orange, zäh viskose Öle an, während sowohl das Toly- wie auch das Mesityl-Derivat in Form feinpulveriger Feststoffe (**24**: gelb, **25**: blassgelb) zugänglich waren.

Aufgrund der deutlich geringeren Reaktivität der mit Alkylresten substituierten Chlorphosphane ClPCy_2 und $\text{ClP}(t\text{-Bu})_2$ wurden bei der Darstellung der Diphosphane **26** und **27** Reaktionsbedingungen gewählt, welche sich deutlich von denen im Fall von **12** bzw. **22** - **25** unterschieden. Der zentrale Punkt war hierbei die Reaktionsführung in Tetrahydrofuran, wodurch sowohl für die Monolithiierung des Dibrombenzols als auch für die Ringöffnung des Ferrocenophans ein deutlich niedrigeres Temperaturniveau erforderlich war (**Abb. 4.36**).

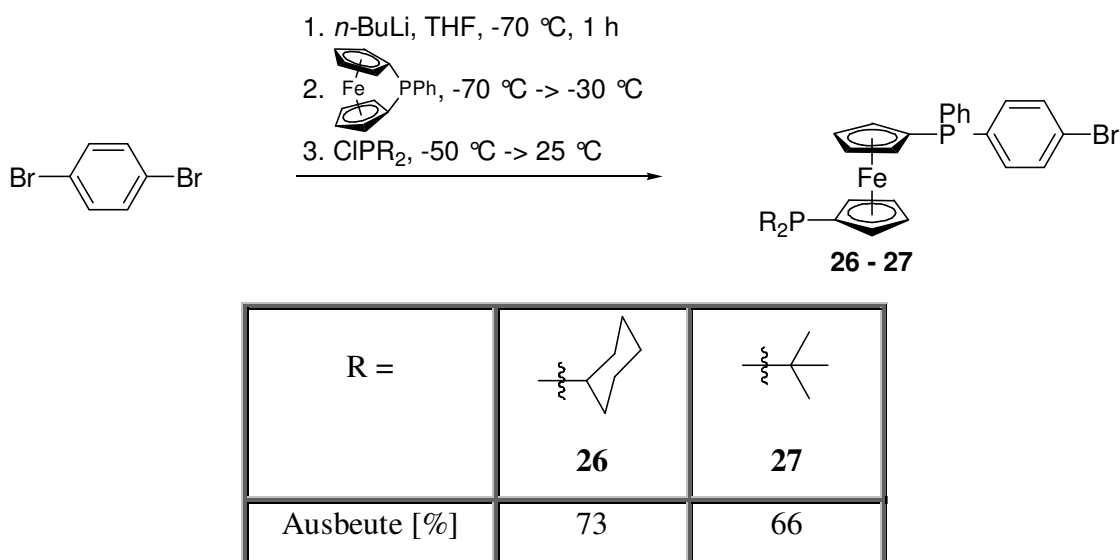


Abb. 4.36: Reaktionsbedingungen zur ringöffnenden Darstellung von **26** - **27**, die Ausbeuten beziehen sich auf die eingesetzten Stoffmengen an [1]Ferrocenophan.

So erfolgte der Halogen-Metall-Austausch am *p*-Dibrombenzol aus Gründen der Selektivität statt bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$ nunmehr bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$, nach Zugabe des Ferrocenophans wurde statt auf $25\text{ }^\circ\text{C}$ lediglich auf ca. $-30\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt. Anschließend wurde erneut abgekühlt, das jeweilige Chlorphosphan in der Kälte addiert und auf $25\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt.

Die Reinigung der erhaltenen Rohprodukte erfolgte wie im Fall von **22** - **25** säulenchromatographisch an Aluminiumoxid mit *n*-Hexan-Diethylether-Mischungen als Laufmittel. Während hierzu im Falle des Cyclohexyl-substituierten Diphosphans **26** keine besonderen Vorkehrungen getroffen werden müssen, erfordert die oxidationsempfindliche Natur des *t*-Butyl-Derivats **27** den vergleichsweise strikten Ausschluss von Luftsauerstoff. Dennoch konnten sowohl **26** wie auch **27** analysenrein und frei von Oxidationsprodukten in moderaten bis guten Ausbeuten von 73 bzw. 66 % erhalten werden. Während das Cyclohexylphosphan **26** in Form eines dunkelgelben Feststoffs anfiel, ließ sich **27** als dunkelrotes Öl gewinnen.

Wie eingangs erwähnt, sind die auf dem Wege der Ringöffnung dargestellten Brom-substituierten Ferrocenyl-Diphosphane **22** - **27** auch ausgehend von 1,1'-Dibromferrocen zugänglich. Diese Methode offeriert sich immer dann, wenn nur kleine Mengen entsprechender

Chlorphosphane vorhanden sind bzw. wenn für die als Zwischenstufen anfallenden 1-Brom-1'-phosphanylferrocene des Typs **1** noch weitere Anwendungsgebiete bestehen (siehe hierzu auch **Kapitel 2** und **6**). Sind entsprechende Intermediate vorrätig, so können daraus sehr sauber und schnell die entsprechenden Brom-substituierten Diphosphane zugänglich gemacht werden. Die Bedingungen hierfür sind unabhängig vom jeweiligen Phosphan-Substituenten und entsprechen den in **Kapitel 4.3.2** für das dppf-Bromid **12** beschriebenen.

Es sei an dieser Stelle noch angemerkt, dass sich alle neu dargestellten Ferrocenyl-Diphosphane in trockener Form vergleichsweise stabil gegenüber Luftsauerstoff verhalten. Dennoch sollten insbesondere die Moleküle mit basischen Phosphoratomen (**25** - **27**) über längere Zeiträume nur unter Inertgasatmosphäre gelagert werden. In Lösung können neben dem *t*-Butyl- (**27**) sowohl das Mesityl- (**24**) wie auch das Cyclohexyl-Derivat (**26**) als vergleichsweise oxidationsempfindlich gelten.

Die dargestellten Ferrocenyl-Diphosphane **23** - **27** zeigen deutlich, dass es anhand der vorgestellten Syntheserouten mühelos möglich ist, die PPh₂-Einheit an 1'-Position des dppf-Bromids **12** gegen Phosphangruppen mit unterschiedlichen elektronischen und/oder räumlichen Eigenschaften auszutauschen. Da hierbei selbst ausgesprochen sperrige organische Reste (Mesityl, *t*-Butyl) toleriert werden, kann in diesem Zusammenhang von einer vielfältigen Austauschbarkeit gesprochen werden. In Verbindung mit den erarbeiteten Variationsmöglichkeiten hinsichtlich funktioneller Gruppe und aromatischem Brückenbaustein ergibt sich, dass die entwickelte Klasse funktionalisierbarer Ferrocenyl-Diphosphane des dppf-Typs denjenigen Anforderungen, die an einen modernen, modular gebauten Liganden zu stellen sind, genügen kann.

4.5 Charakterisierung der Ferrocenyl-Diphosphane **12** - **27**

Die neu dargestellten Ferrocenyl-Diphosphane **12** - **27** wurden NMR- und IR-spektroskopisch sowie elementaranalytisch untersucht. Die Molekülstruktur einiger Vertreter konnte durch Anfertigung von Einkristall-Röntgenstrukturanalysen zusätzlich bestätigt werden.

4.5.1 IR-spektroskopische Charakterisierung

Obwohl das dppf-Grundgerüst im FT-IR-Spektrum generell nur wenige markante Banden liefert, erweist sich die IR-spektroskopische Analyse der Diphosphane **12** - **27** bisweilen als

äußerst aussagekräftig. Dies betrifft insbesondere diejenigen Verbindungen, welche über charakteristische funktionelle Gruppen verfügen.

Den FT-IR-Spektren aller Verbindungen **12** - **27** gemein ist das Vorhandensein zweier intensitätsstarker Banden um $\tilde{\nu} = 733$ und 697 cm^{-1} , die auf die Anwesenheit monosubstituierter Aromaten hindeuten und von C–H-Deformationsschwingungen (*out of plane*) (Literatur: $770 - 735\text{ cm}^{-1}$)^[78a] bzw. Ringdeformationsschwingungen ($710 - 685\text{ cm}^{-1}$)^[78a] hervorgerufen werden. Zusätzlich wird stets eine Bande um $\tilde{\nu} = 820\text{ cm}^{-1}$ beobachtet, welche als Hinweis auf das Vorliegen *p*-disubstituierter Aromaten gewertet werden kann ($840 - 800\text{ cm}^{-1}$)^[78a]

Daneben liefert das FT-IR-Spektrum des Aldehyden **15** eine sehr intensive Bande bei $\tilde{\nu} = 1700\text{ cm}^{-1}$, welche von der Streckschwingung der Carbonyleinheit erzeugt wird. Die hierfür beobachtete Wellenzahl kann als typisch für aromatische Aldehyde ($\tilde{\nu} = 1715 - 1685\text{ cm}^{-1}$) gelten.^[78b]

Neben der außerordentlich starken und sehr breiten O–H-Valenzschwingung zwischen $\tilde{\nu} = 3100$ und 2500 cm^{-1} erweist sich im Fall der Carbonsäure **17** auch deren Carbonyl-Streckschwingung bei $\tilde{\nu} = 1690\text{ cm}^{-1}$ als höchst charakteristisch, die Wellenzahl liegt ebenfalls in einem Bereich, der für Arylcarbonsäuren erwartet wird ($\tilde{\nu} = 1700 - 1680\text{ cm}^{-1}$).^[78c]

Zusätzlich zur C=O-Streckschwingung bei $\tilde{\nu} = 1715\text{ cm}^{-1}$ zeigt das IR-Spektrum des *n*-Butylesters **16** zwei intensitätsstarke Banden im *fingerprint*-Bereich, eine bei $\tilde{\nu} = 1275\text{ cm}^{-1}$ sowie eine aufgespaltene bei $\tilde{\nu} = 1109/1087\text{ cm}^{-1}$, welche der C–O–C-Valenzschwingung zugeordnet werden (üblicher Bereich für Ester: $1300 - 1050\text{ cm}^{-1}$).^[78d]

Die C–F-Valenzschwingungen der CF₃-Gruppe, mit welcher das dppf **18** substituiert ist, erzeugt eine starke, sehr scharfe Bande bei $\tilde{\nu} = 1324\text{ cm}^{-1}$ (für $\nu_{\text{Alkyl-F}}$ erwartet: $1365 - 1120\text{ cm}^{-1}$)^[78e], die C–O–C-Valenzschwingung des Ethers **19** zeigt sich, ebenfalls im *fingerprint*-Bereich, bei einem für Alkylarylether typischen Wert von $\tilde{\nu} = 1247\text{ cm}^{-1}$.^[78e,f]

Wie für primäre Amine zu erwarten ($3500 - 3300\text{ cm}^{-1}$),^[78g] liefert **20** zwei Banden mittlerer Intensität bei $\tilde{\nu} = 3468$ und 3384 cm^{-1} , welche von der unsymmetrischen sowie der symmetrischen N–H-Streckschwingung hervorgerufen werden. Bei $\tilde{\nu} = 1618\text{ cm}^{-1}$ zeigt sich die N–H-Deformationsschwingung (Literatur: $1650 - 1560\text{ cm}^{-1}$),^[78g] und die C–N-Valenzschwingung wird bei 1283 cm^{-1} erhalten (vgl. 1-Naphthylamin: $\nu_{\text{C-N}} = 1290\text{ cm}^{-1}$)^[78h].

Demgegenüber gestalten sich die FT-IR-Spektren der Brom-substituierten Verbindungen mit variiertem 1'-Phosphaneinheit (**22** - **27**) weit weniger aussagekräftig. Eine Bande mittlerer Intensität um 1068 cm^{-1} deutet dabei stets auf die Gerüstschwingungen des Brom-substituierten Aromaten hin.^[78e]

Sehr augenfällig erweisen sich im Fall der Alkylphosphane **26** und **27** deren im Vergleich zu den übrigen Diphosphanen erwartungsgemäß sehr intensitätsstarken Banden der $C_{\text{aliph}}-H$ -Valenzschwingungen im Wellenzahlen-Bereich $< 3000\text{ cm}^{-1}$.

4.5.2 NMR-spektroskopische Charakterisierung

Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der funktionalisierten Diphosphane **12** - **27** weisen generell zwei Resonanzsignale gleicher Intensität auf, welche von den beiden in allen Fällen weder magnetisch noch chemisch äquivalenten, Ferrocen-gebundenen Phosphoratomen erzeugt werden. Ein Spektrum wie etwa das des dppf-Bromids **12** (Abb. 4.37) kann folglich als charakteristisch für Verbindungen des beschriebenen Typs gelten.

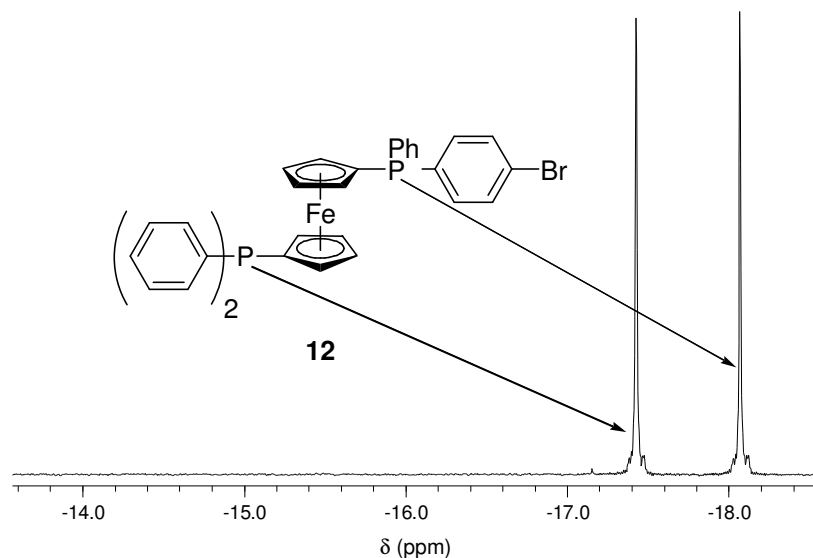


Abb. 4.37: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des dppf-Bromids **12** (202.53 MHz, CDCl_3).

Erwartungsgemäß weichen jedoch sowohl die erhaltenen chemischen Verschiebungen als auch die daraus resultierenden Abstände der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Linien in Abhängigkeit der jeweils im Molekül anwesenden Phosphan-Substituenten mitunter deutlich von denen des Bromids **12** ab. Aus Gründen der Vergleichbarkeit scheint es folglich geboten, eine Gruppeneinteilung der Verbindungen **12** - **27** anhand ihrer jeweils verbindenden Struktureinheiten (Abb. 4.38) vorzunehmen und diese Gruppen zunächst unabhängig voneinander zu diskutieren.

So wird im Weiteren zwischen den Brom-substituierten Diphosphanen mit variierte 1'-Phosphaneinheit PR'_2 **22** - **27** einerseits sowie den unterschiedlich funktionalisierten perphenylierten Verbindungen **13** - **21** andererseits unterschieden. Das dppf-Bromid **12** kann beiden Gruppen zugeordnet werden.

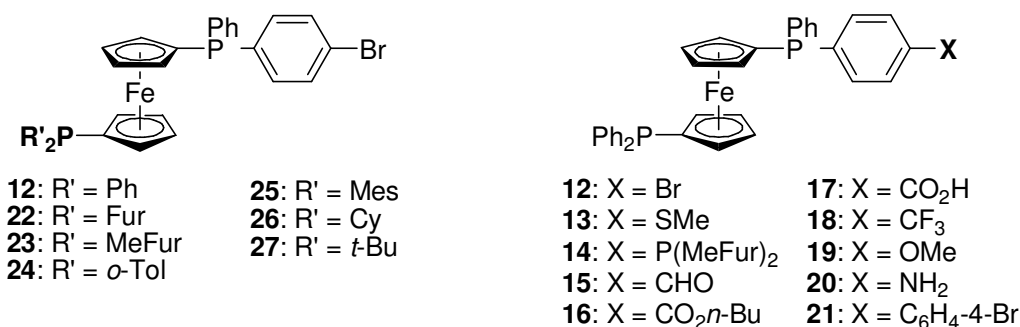


Abb. 4.38: Gruppeneinteilung der Diphosphane **12** - **27**.

Die vergleichenden Betrachtung der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der bromierten Ferrocene **12** und **22** - **27** macht deutlich, dass eines der beiden Resonanzsignale stets im Bereich um -18 ppm beobachtet wird, während das jeweils andere mit Werten zwischen $\delta = -65.5$ (**22**) und +27.4 ppm (**27**) demgegenüber um bis zu 50 ppm zu hohem bzw. tiefem Feld verschoben erscheint (in **Abb. 4.39** am Beispiel der entsprechenden Spektren von **23**, **24** und **27** gezeigt).

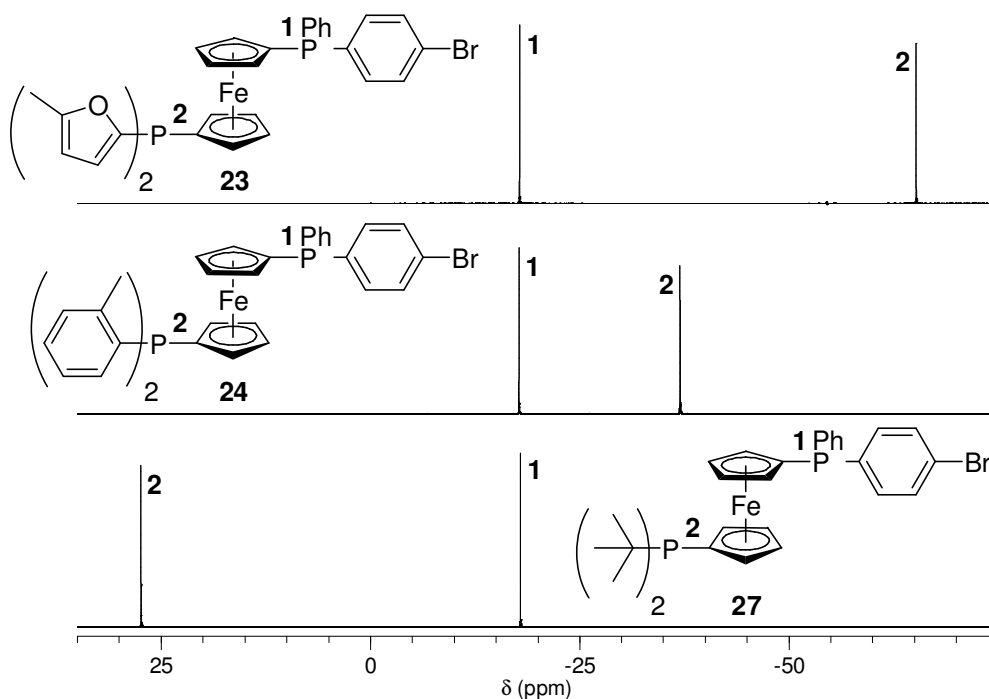


Abb. 4.39: Vergleich der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **23**, **24** und **27** (202.53 MHz, CDCl_3).

Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Signale um -18 ppm sind den Phosphorzentren des gemeinsamen Strukturelements von **12** und **22** - **27**, der bromierten PPh_2 -Gruppe, zuzuweisen. Da alle betreffenden Resonanzsignale innerhalb eines Bereichs von lediglich ca. 0.5 ppm auftreten, sind die räumlichen und/oder elektronischen Einflüsse der jeweiligen Zweitsubstituenten PR'_2 auf die chemische Verschiebung der funktionalisierten Phosphaneinheiten somit stets klein und nicht systematisch zu erfassen.

Vergleichswerte unsubstituierter Ferrocenyl-Diphenylphosphane wie dppf ($\delta = -17.2$ ppm)^[79] bekräftigen die getroffene Zuordnung und machen zudem deutlich, dass die Einführung eines *para*-ständigen Bromatoms lediglich eine vergleichsweise geringfügige Hochfeldverschiebung der entsprechenden Resonanzsignale um weniger als 1 ppm bewirkt.

Alle noch verbliebenen $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Signale werden den jeweiligen 1'-Phosphaneinheiten PR'_2 zugeordnet. Die beobachteten chemische Verschiebungen (**Tabelle 4.1**) stimmen dabei stets gut mit denen vergleichbarer Ferrocenylphosphane überein.^[16,36,79-82]

Tabelle 4.1: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Verschiebungen der bromierten Verbindungen **12** und **22** - **27** (202.53 MHz, CDCl_3).

Phosphangruppe	12	22	23	24	25	26	27
$\delta(\text{PR}'_2)$ [ppm]	-17.4	-65.5	-65.2	-37.0	-34.9	-7.5	27.4
$\delta(\text{P}(\text{Ph})\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-Br})$ [ppm]	-18.1	-18.0	-17.8	-17.7	-17.5	-17.7	-17.9

($\text{R}' = \text{Ph}$ (**12**), Fur (**22**), MeFur (**23**), *o*-Tol (**24**), Mes (**25**), Cy (**26**), *t*-Bu (**27**))

So führt der Austausch der Ph_2P -Gruppe von **12** ($\delta = -17.4$ ppm) gegen mit elektronenziehenden (Methyl-)Furyl-Resten substituierte Phosphanbausteine (**22/23**) zur signifikanten Hochfeldverschiebung der entsprechenden Resonanzsignale, während die Einführung von Alkylresten (**26**: $\text{R}' = \text{Cy}$, **27**: $\text{R}' = t\text{-Bu}$) deren mitunter ausgeprägte Verschiebung zu tiefem Feld bewirkt. Die gegenüber **12** beobachtete charakteristische Hochfeldverschiebung der *o*-Tol₂P-/Mes₂P-Gruppen von **24** bzw. **25** ist auf die sterische Kompression am Phosphoratom aufgrund der Anwesenheit *ortho*-ständiger Substituenten zurückzuführen („ γ -Effekt“).^[83]

Neben der beschriebenen Signalzuordnung auf Grundlage von $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Verschiebungswerten lassen sich die Resonanzsignale der Verbindungen **12** und **22** - **27** alternativ auch durch Aufnahme von ^1H - ^{31}P -*long range*-Korrelationsspektren (2D-HP-*gs*-HMBC) ihren jeweils erzeugenden Phosphoratomen zuweisen. Anhand von Kreuzsignalen (*cross peaks*), welche skalare ^1H - ^{31}P -Kopplungen anzeigen und idealerweise zwischen einem charakteristischen Signal/einer charakteristischen Signalgruppe eines Phosphor-gebundenen organischen Rests und der betreffenden Linie der ^{31}P -Spur beobachtet werden, können eindeutige Aussagen zur jeweiligen Phosphansubstitution erhalten und Zuordnungen zusätzlich abgesichert werden (**Abb. 4.40**).

So zeigt etwa das 2D-HP-*gs*-HMBC-Spektrum des bromierten *o*-Tolyl-Diphosphans **24**, dass lediglich das zu hohem Feld verschobene ^{31}P -Signal einen *cross peak* zum ^1H -Signal der Tolyl-Methylgruppe aufweist und darum der *o*-Tol₂P-Gruppe zugeordnet werden kann, während

das von der $[P(Ph)-C_6H_4-4-Br]$ -Einheit hervorgerufene, Tieffeld-verschobene Signal erwartungsgemäß keine entsprechende Kopplung aufweist.

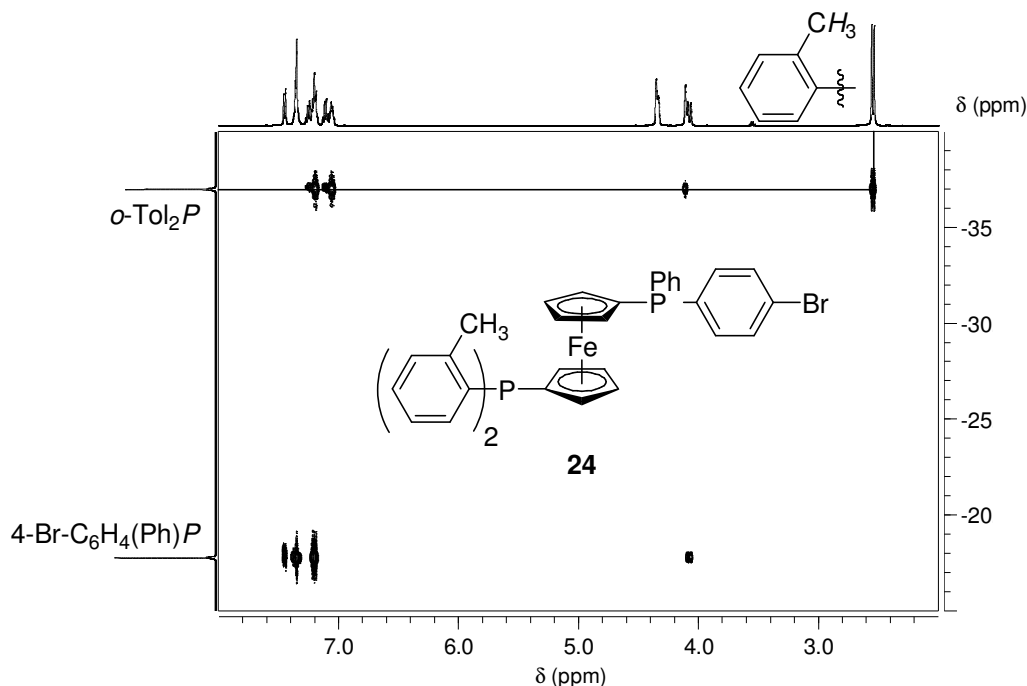


Abb. 4.40: 2D-HP-*gs*-HMBC-Spektrums des bromierten *o*-Tolyl-Diphosphans **24**.

Im Gegensatz zu den bromierten Diphosphanen **22** - **27** zeigen die perphenylierten Verbindungen **13** - **21** (im Grunde gilt dies auch für das Bromid **12**, siehe **Abb. 4.37**) in ihren $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektren erwartungsgemäß deutlich geringere Linienabstände, alle Resonanzsignale treten innerhalb eines für Ferrocenyl-Diphenylphosphane typischen Verschiebungsbereichs von $\delta = -16.0$ (**15**) bis -19.0 ppm (**19/20**) auf. Daher setzten zuverlässige Signalzuordnungen in diesen Fällen üblicherweise die Anwendung von 1H - ^{31}P -NMR-Korrelationstechniken voraus. Mit Ausnahme von Verbindung **14**, bei welcher aufgrund starker Signalüberlagerungen im 1H -NMR-Spektrum keine sichere Zuordnung der Ferrocen-gebundenen Phosphorzentren möglich war, gelang es damit in allen Fällen, die ^{31}P -NMR-Signale ihren jeweils erzeugenden Phosphoratomen zweifelsfrei zuzuweisen. Die Ergebnisse sind in **Tabelle 4.2** zusammengefasst.

Anhand der erhaltenen $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Daten der dppf-Derivate **13** - **21** ist ersichtlich, dass die chemische Verschiebung des verbindenden Strukturelements (hier der Ph_2P -Gruppe) keine signifikante Beeinflussung durch den jeweiligen Zweitsubstituenten erfährt und stets zwischen $\delta = -17.1$ und -17.5 ppm beobachtet wird. Vergleichbares konnte bereits für die bromierte Ph_2P -Einheit der Diphosphane **12** und **22** - **27** festgestellt werden.

Erwartungsgemäß weisen die chemischen Verschiebungen der (unterschiedlich) substituierten Diphenylphosphan-Einheiten demgegenüber wesentlich deutlichere Abhängigkeiten von der

Natur der jeweils direkt angebundenen Funktionalität auf. So führt etwa die Einführung einer ausgeprägten Donorgruppe wie OMe (**19**) oder NH₂ (**20**) zu einer Hochfeld-Verschiebung des entsprechenden ³¹P{¹H}-NMR-Signals um ca. 1.5 ppm, während ein Akzeptor-Substituenten wie CHO (**15**) oder CF₃ (**18**) eine Verschiebung von 1 bis 1.5 ppm zu tiefem Feld bewirkt.

Tabelle 4.2: ³¹P{¹H}-NMR-Verschiebungen der Moleküle **13** - **21** (202.53 MHz, CDCl₃).

Phosphangruppe	13	14	15	16	17	18	19	20	21
$\delta(P(Ph)C_6H_4-4-X)$ [ppm]	-18.2	-17.2/ -17.4	-16.0	-16.6	-16.1	-16.6	-19.0	-19.0	-17.8
$\delta(PPh_2)$ [ppm]	-17.2		-17.5	-17.4	-17.5	-17.4	-17.2	-17.1	-17.2

(X = SMe (**13**), P(MeFur)₂ (**14**), CHO (**15**), CO₂*n*-Bu (**16**), CO₂H (**17**), CF₃ (**18**),

OMe (**19**), NH₂ (**20**), C₆H₄-4-Br (**21**))

Wie insbesondere ein Vergleich mit den Verbindungen **22** - **27** zeigt, sind die beobachteten Substituenteneffekte dennoch vergleichsweise gering.

Es sei noch angemerkt, dass sich die Interpretation der 2D-HP-*gs*-HMBC-Spektren von **12** - **21** aufgrund der weitaus weniger charakteristischen ¹H-NMR-Signale/-Signalgruppen generell schwieriger gestaltet als im Fall der bromierten Diphosphane **22** - **27**.(siehe etwa **Abb. 4.41**).

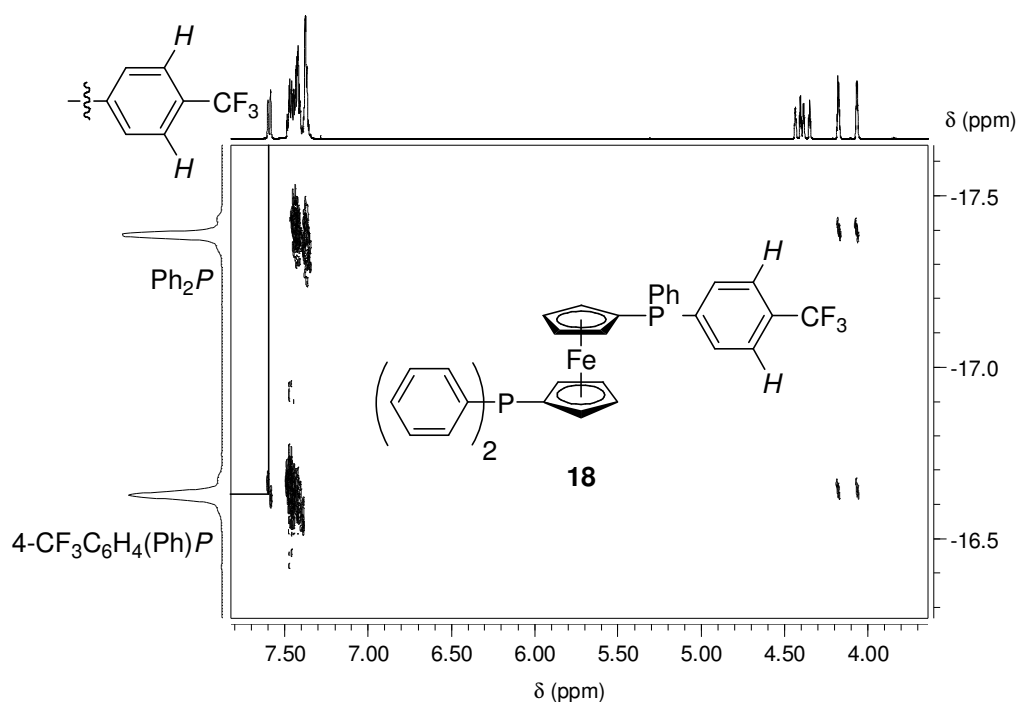


Abb. 4.41: 2D-HP-*gs*-HMBC-Spektrums der CF₃-substituierten Verbindung **18**.

So gelingt es beispielsweise nicht, die von den Wasserstoffatomen der drei unsubstituierten Phenylreste erzeugten ^1H -NMR-Signale zur Spektrenauswertung heranzuziehen, da diese stets in Form stark überlappender Multipletts auftreten. Ebenso lassen die entsprechenden Ferrocenyl-Resonanzsignale in diesem Zusammenhang oft nur wenige Aussagen zu. Zur Interpretation der Korrelationsspektren verbleiben damit lediglich diejenigen, mitunter vergleichsweise intensitätsschwachen *cross peaks*, welche zu isolierten ^1H -Signalen der jeweils funktionalisierten Phenylgruppe beobachten werden (**Abb. 4.41**).

Dabei zeigt etwa das 2D-HP-*gs*-HMBC-Spektrum des Diphosphans **18**, dass ausschließlich das von den Wasserstoffatomen *ortho* zur CF_3 -Gruppe erzeugte ^1H -NMR-Signal isoliert beobachtet wird, weswegen auch nur dieses zur Auswertung herangezogen werden kann.

Ursächlich hierfür sind neben Signalüberschneidungen stets stereochemische Aspekte. Durch Einführung der funktionellen Gruppe an lediglich einem der beiden Phenyl-Phosphan-substituenten wird deren Äquivalenz aufgehoben, das betreffende Phosphoratom wird aufgrund der Anwesenheit dreier strukturell unterschiedlicher Substituenten zum Asymmetriezentrum. Da die angewendeten Synthesestrategien keinerlei Stereodiskriminierung gestatten, fallen die Diphosphane **12** - **27** somit stets als racemische Mischung der jeweiligen Enantiomerenpaare an (**Abb. 4.42**).

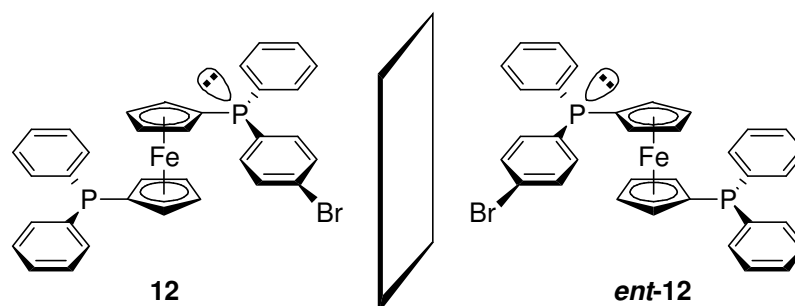


Abb. 4.42: Die beiden Enantiomere des dppf-Bromids **12**.

Die am Phosphoratom zentrierte Chiralität der Moleküle **12** - **27** hat weit reichende Konsequenzen auf deren NMR-spektroskopische Charakterisierung. So sind die beiden organischen Reste R' am Zweitsubstituenten PR'_2 generell diastereotop, alle α - und β -Atome des Ferrocenylgerüsts sind jeweils magnetisch und chemisch inäquivalent. Daher erscheinen die entsprechenden ^1H - sowie insbesondere die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren im Vergleich zu denen strukturanaloger achiraler Verbindungen (siehe beispielsweise **Kapitel 2**) verhältnismäßig linienreich. Da viele Atomgruppen eines Moleküls jedoch häufig sehr ähnliche chemische Umgebungen aufweisen, wird die Interpretation der erhaltenen ^1H -NMR-Spektren durch die

mitunter hohe Anzahl an isochronen Resonanzsignalen und Signalüberlappungen zusätzlich erschwert (**Abb. 4.43**).

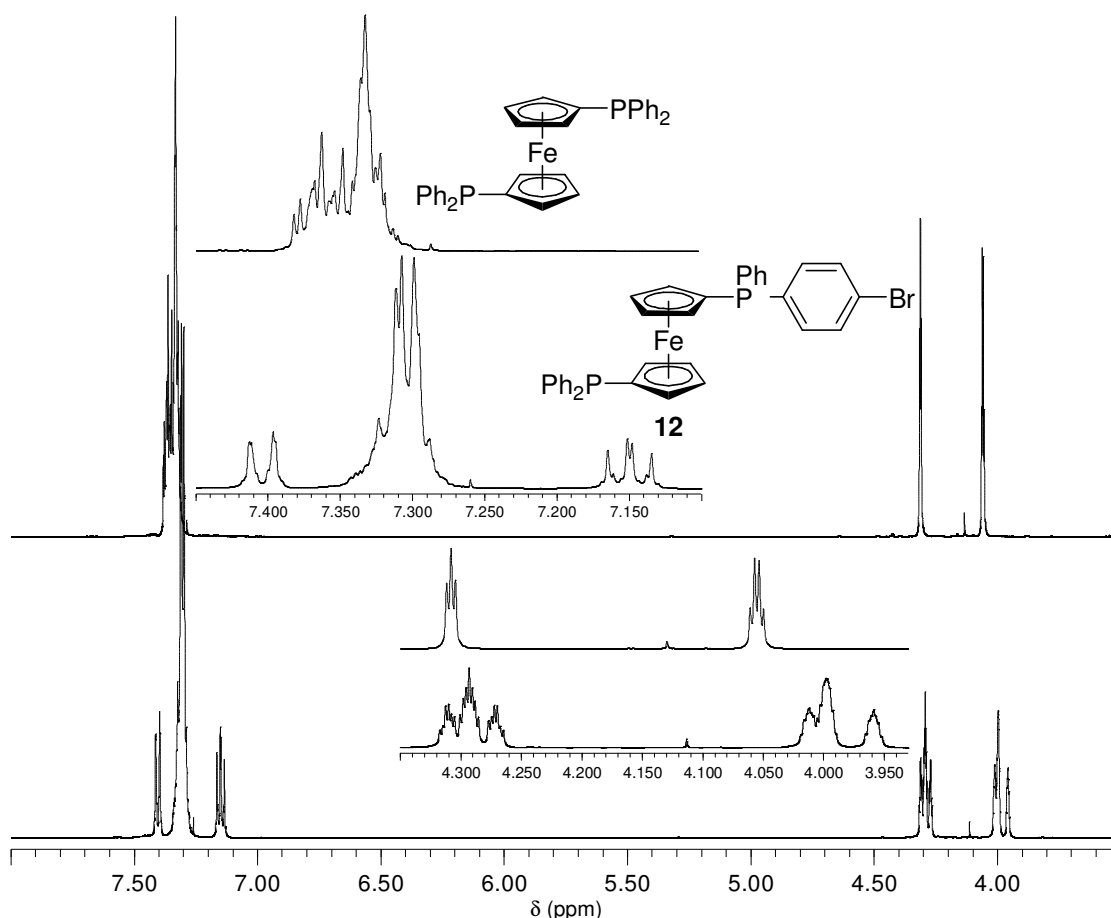


Abb. 4.43: ^1H -NMR-Spektren von dppf **11** (oben) und **12** (unten; jeweils 500.3 MHz, CDCl_3).

So unterscheidet sich beispielsweise das ^1H -NMR-Spektrum des dppf-Bromids **12** im Wesentlichen nur durch den stärker aufgespalteten Ferrocenylbereich sowie durch den Signalsatz des *para*-disubstituierten Aromaten von dem des (unsubstituierten) dppf **11**, 15 der 19 aromatischen Wasserstoffe treten in Form eines nicht aufgelösten Multipletts auf. Weitergehende Aufklärungen durch Anwendung von NMR-Korrelationstechniken sind im Fall perphenylierter Moleküle wie **12** somit oft nur eingeschränkt möglich.

Dagegen erweisen sich die ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen mit variiertem 1'-Phosphaneinheit PR'_2 ($\text{R}' \neq \text{Ph}$, **22** - **27**) generell wesentlich aussagekräftiger. Dies gründet sich insbesondere auf die weit weniger überlagerten aromatischen Spektrenbereiche sowie auf die oft sehr charakteristischen Resonanzsignale, welche von organischen Resten wie Methylfuryl- (**23**), Mesityl- (**25**), Cyclohexyl- (**26**) oder *t*-Butyl- (**27**) erzeugt werden.

Die dadurch zugänglichen Erkenntnisse erweisen sich als allgemein gültig und lassen sich in der Regel auch auf andere Moleküle des vorgestellten Typs übertragen.

Wie in **Abb. 4.44** gezeigt, weist das ^1H -NMR-Spektrum des *t*-Butyl-Diphosphans **27** drei wohl separierte Gruppen von Signalen auf, welche jeweils von den typischen Struktureinheiten der Diphosphane, der 1'-Phosphaneinheit, dem Ferrocenyl-Grundgerüst und der funktionalisierten Ph_2P -Gruppe, erzeugt werden und diesen in einfacher Weise zugeordnet werden können.

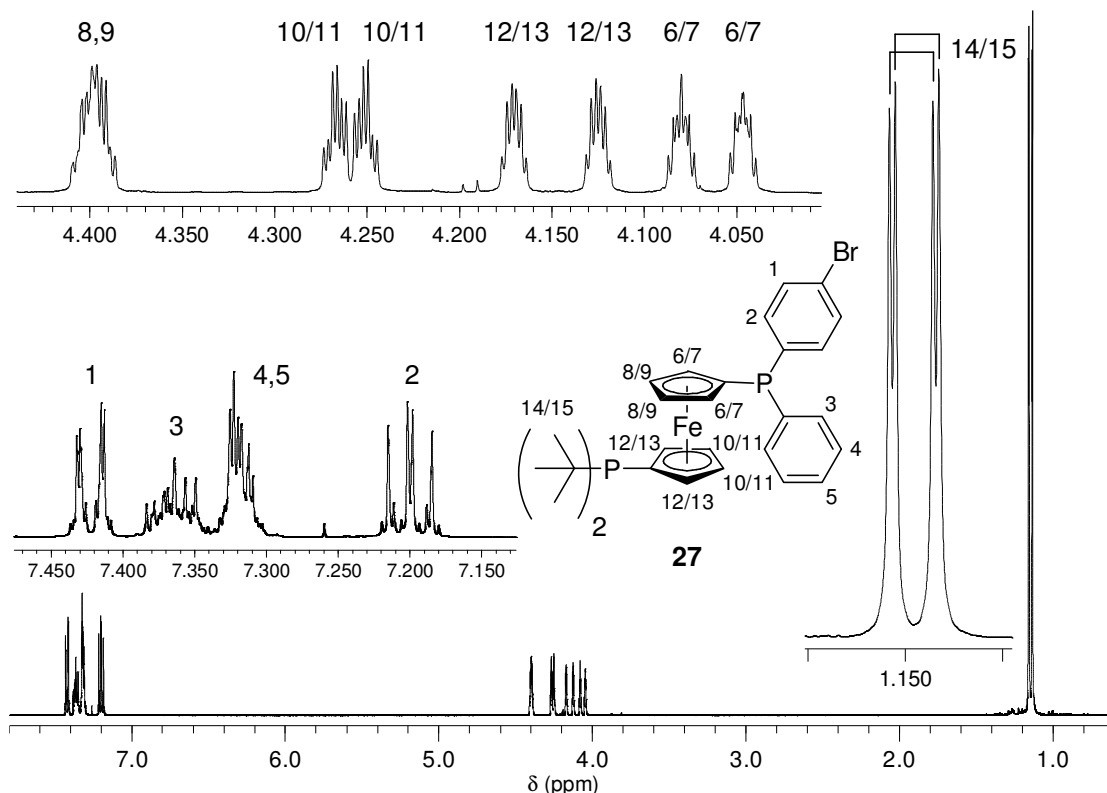


Abb. 4.44: ^1H -NMR-Spektrum des *t*-Butyl-Diphosphans **27** (500.3 MHz, CDCl_3).

Der diastereotopie Charakter der organischen Reste R' am Zweitsubstituenten PR'_2 lässt sich im Fall von **27** sehr anschaulich belegen. So werden im Hochfeld-Bereich des Spektrums erwartungsgemäß zwei äußerst markante *t*-Butyl-Signale beobachtet. Beide zeigen durch Kopplung mit dem Phosphorkern Dublett-Aufspaltungen, die hinsichtlich ihres Betrags ($^3J_{\text{PH}} = 11.2 \text{ Hz}$) denen strukturanaloger Verbindungen^[82] entsprechen.

Von den acht zu erwartenden Resonanzsignalen für die magnetisch wie chemisch nicht äquivalenten Ferrocenyl-Wasserstoffatome, welche typischerweise Verschiebungswerte zwischen 4 und 5 ppm liefern, weisen im ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **27** lediglich zwei annähernde Signalisochronie auf, sie zeigen sich in Form eines überlagerten Multipletts. Die übrigen sechs werden isoliert voneinander beobachtet und können folglich einer genaueren Analyse unterzogen werden.

Da Kopplungen *through space* oder über das Eisenzentrum hinweg weder gefunden wurden noch zu erwarten wären, repräsentieren die Wasserstoffe des Ferrocenyl-Grundgerüsts im Fall der funktionalisierten Diphosphane **12** - **27** stets zwei voneinander getrennte ABCDX-Spinsysteme (mit A, B, C, D = ^1H , X = ^{31}P). Die zu den jeweiligen Spinsystemen zählenden Signale lassen sich durch Aufnahme von 2D-HP-*gs*-HMBC- sowie ggf. zusätzlich durch 2D-HH-*gs*-COSY-Spektren einfach identifizieren (Abb. 4.45).

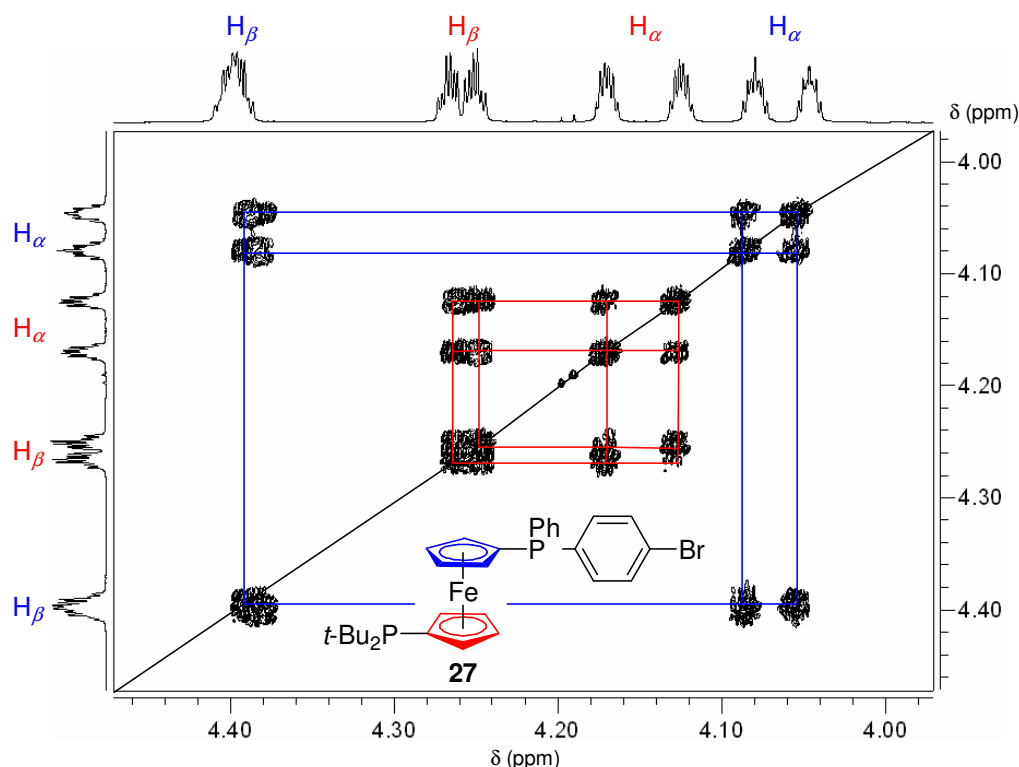


Abb. 4.45: 2D-HH-*gs*-COSY-Spektrum des *t*-Butyl-Diphosphans **27**.

Sind die Linien des Ferrocenylbereichs im ^1H -NMR-Spektrum der Verbindungen **12** - **27** ausreichend separiert, können sie nach den Regeln 1. Ordnung ausgewertet werden. Dabei ist für die jeweiligen α -Protonen ein Dublett-von-Dublett-von-Dublett-von-Dublett-Kopplungsmuster (dddd) zu erwarten, während die entsprechenden β -ständigen Wasserstoffatome aufgrund zumeist sehr kleiner bzw. nicht zu beobachtender $^4J_{PH}$ -Kopplung als Dublett-von-Dublett-von-Dublett (ddd) auftreten sollten (Abb. 4.46).

Da die experimentell bestimmten Kopplungskonstanten $^3J_{PH}$, $^3J_{HH}$ und $^4J_{HH}$ häufig jedoch sehr ähnliche Werte aufweisen, wurden für erstere tatsächlich überwiegend Dublett-von-Dublett-von-Triplett- (ddt), Triplett-von-Triplett- (tt) oder Dublett-von-Quartett- (dq) Strukturen gefunden.

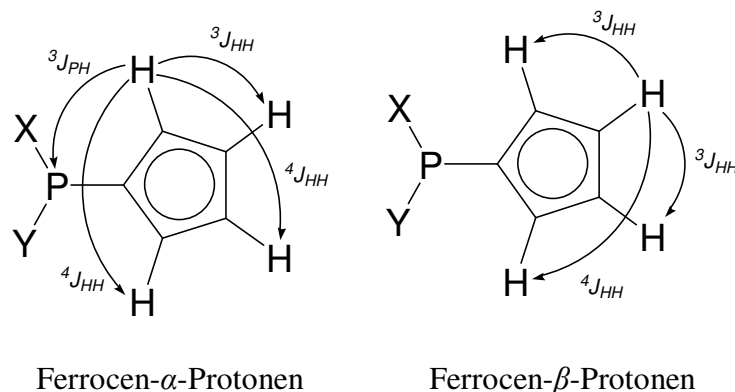


Abb. 4.46: Erwartetes Kopplungsmuster der Ferrocenyl-Wasserstoffatome.

Dagegen zeigen sich die Ferrocen- β -Wasserstoffe in der Regel als Dublett-von-Tripletts (dt), welche wie im Fall des Methylfuryl-Diphosphans **23** durch Kopplung mit dem Phosphorkern ggf. zusätzlich aufgespalten sind.

Die Identifizierung und Zuordnung der jeweiligen Kopplungskonstanten kann durch Aufnahme von $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektren sowie deren Vergleich mit den entsprechenden ^{31}P -gekoppelten Spektren deutlich erleichtert werden. Dies ist in **Abb. 4.47** am Beispiel des (aufgelösten Teils des) Ferrocenylbereichs von **23** dargestellt.

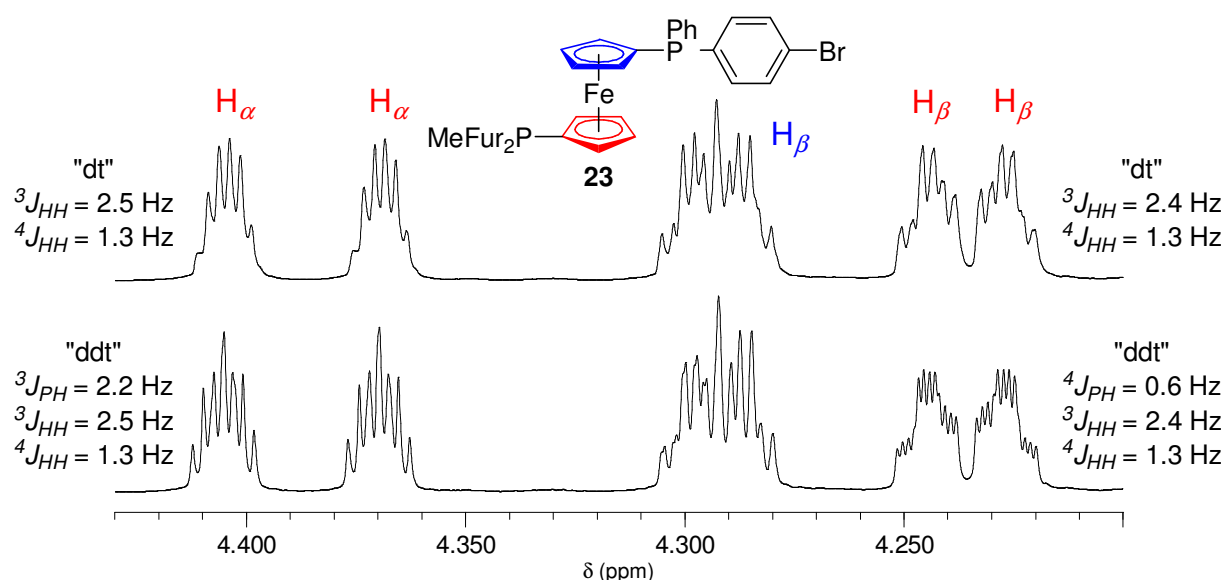


Abb. 4.47: Teil des Ferrocenylbereichs von Verbindung **23**; oben: $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektrum, unten: ^1H -NMR-Spektrum (500.3 MHz, CDCl_3).

Besonders auffällig ist dabei die trotz identischer Multiplizitäten (dt im $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -, ddt im ^1H -NMR-Spektrum) deutlich unterschiedliche Signalform der von den α - bzw. β -ständigen Protonen des MeFur₂P-substituierten Cyclopentadienylrings (rot markiert) erzeugten Resonanzsignale. H_α weist dabei jeweils zwei $^4J_{\text{HH}}$ - sowie eine $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplung (1.3 bzw. 2.5 Hz) auf, während H_β stets zwei $^3J_{\text{HH}}$ - und eine $^4J_{\text{HH}}$ -Kopplung (2.4 bzw. 1.3 Hz) zeigt. Aufgrund geringerer Entfernung zum Phosphoratom liefern die α -ständigen Wasserstoffe jedoch einen deutlich größeren Wert für J_{PH} (2.2 Hz gegenüber 0.6 Hz für $^4J_{\text{PH}}$).

Alternativ hierzu lassen sich die in den Ferrocenylbereichen der ^1H -NMR-Spektren auftretenden PH- und HH-Kopplungskonstanten durch iterative Simulation mit Hilfe der Software gNMR^[84] bestimmen und zuweisen. Hierzu wurden die betreffenden Parameter (δ_{H} , $^3J_{\text{PH}}$, $^4J_{\text{PH}}$, $^3J_{\text{HH}}$ und $^4J_{\text{HH}}$) so lange variiert, bis eine optimale Anpassung an das experimentelle Spektrum erreicht war (*assignment iteration*). Das Ergebnis einer derartigen Simulation ist in **Abb. 4.48** exemplarisch für den aufgelösten Teil des Ferrocenylbereichs von **27** gezeigt, die erhaltenen Kopplungskonstanten sind in **Tabelle 4.3** zusammengefasst.

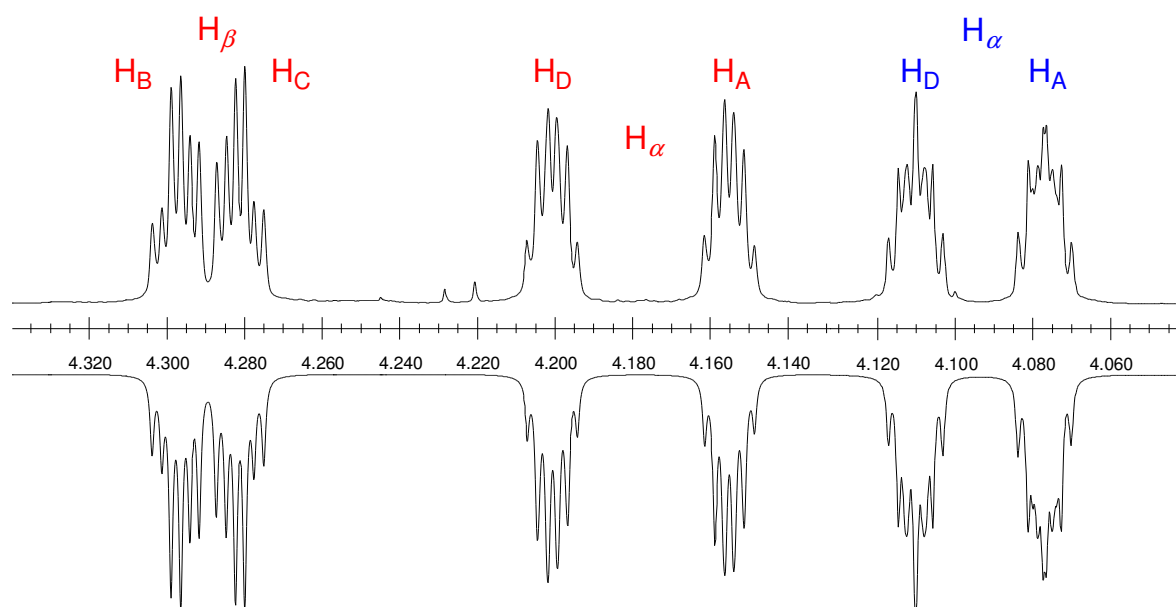


Abb. 4.48: Experimentelles (positive Signale) und simuliertes (negative Signale) ^1H -NMR-Spektrum des aufgelösten Teils des Ferrocenylbereichs von **27** (500.3 MHz, CDCl_3).

Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass eine detaillierte Auswertung der Ferrocenylbereiche der substituierten Diphosphane **12** - **27** üblicherweise die Aufnahme entsprechender ^1H -NMR-Spektren an einem NMR-Gerät höherer Feldstärke (hier 500 MHz) erfordert und selbst dann aufgrund von Signalisochronien und -überlappungen häufig nicht möglich war.

Tabelle 4.3: ^1H -NMR-Daten des aufgelösten Teils des Ferrocenylbereichs von **27** (500.3 MHz, CDCl_3).

	$\text{C}_5\text{H}_4\text{-P(Ph)C}_6\text{H}_4\text{-4-Br}$					$\text{C}_5\text{H}_4\text{-P}(t\text{-Bu})_2$				
J [Hz]	δ_{H} [ppm]	H_A	H_B	H_C	H_D	δ_{H} [ppm]	H_A	H_B	H_C	H_D
$\text{H}_\text{A}/\text{H}_\alpha$	4.047					4.125				
$\text{H}_\text{B}/\text{H}_\beta$	4.403	2.69				4.267	2.45			
$\text{H}_\text{C}/\text{H}_\beta$	4.392	0.96	---*)			4.251	1.23	2.42		
$\text{H}_\text{D}/\text{H}_\alpha$	4.080	1.31	0.97	2.69		4.170	1.27	1.23	2.49	
P_X		1.98	0	0.60	2.06		1.49	0	0	1.50

*) Die Signale für H_B und H_C sind nahezu isochron und wurden daher nicht mit angepasst.

Wie anhand von **Abb. 4.44** ersichtlich, weisen die ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen **12** - **27** zusätzlich zu den bereits beschriebenen Signalgruppen einen zu tiefem Feld verschobenen Signalsatz für die funktionalisierte Ph_2P -Einheit auf. Dabei tritt der Phenylrest überwiegend in Form stark überlagerter, nicht auswertbarer Multipletts in Erscheinung, welche im Fall der perphenylierten Moleküle **12** - **21** zudem von den Signalen des Ph_2P -Zweitsubstituenten verdeckt werden.

Dagegen lassen sich die *para*-disubstituierten Phenyleneinheiten zumeist gut beobachten, Überlappungen treten hier üblicherweise nicht auf. Die chemische Verschiebung des Resonanzsignals, welches von den Wasserstoffatomen *ortho* zur funktionellen Gruppe erzeugt wird, weist generell eine starke Abhängigkeit von deren elektronischer Natur auf. Im Fall der stark elektronenziehenden Ester- (**16**) oder Säurefunktion (**17**) wird es signifikant zu tiefem Feld verschoben beobachten (δ um 8.0 ppm), während bei donierenden Gruppen wie Methoxy- (**19**) oder Amin (**20**) demgegenüber eine markante Hochfeldverschiebung um nahezu 1.5 ppm ($\delta = 6.86$ bzw. 6.62 ppm) zu verzeichnen ist.

Mit Ausnahme des Triphosphans **14** stellen die vier Protonen des funktionalisierten Aromaten in allen Fällen den $\text{AA}'\text{BB}'$ -Teil eines $\text{AA}'\text{BB}'\text{X}$ -Spinsystems (mit A, A', B, B' = ^1H , X = ^{31}P) dar, welches nach den Regeln 1. Ordnung nur unzureichend ausgewertet werden kann (lediglich die jeweiligen Kopplungen zum Phosphoratom können direkt abgelesen werden).^[85] Dies geschieht, wie in **Abb. 4.49** exemplarisch für das Methylfuryl-Phosphan **23** gezeigt, am zuverlässigsten durch Aufnahme von $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektren.

Da nicht direkt auswertbar, erfolgt die vollständigen Analyse von $\text{AA}'\text{BB}'\text{X}$ -Spinsystemen am zweckmäßigsten auf dem Wege der iterativen Simulation unter Verwendung von gNMR.^[84]

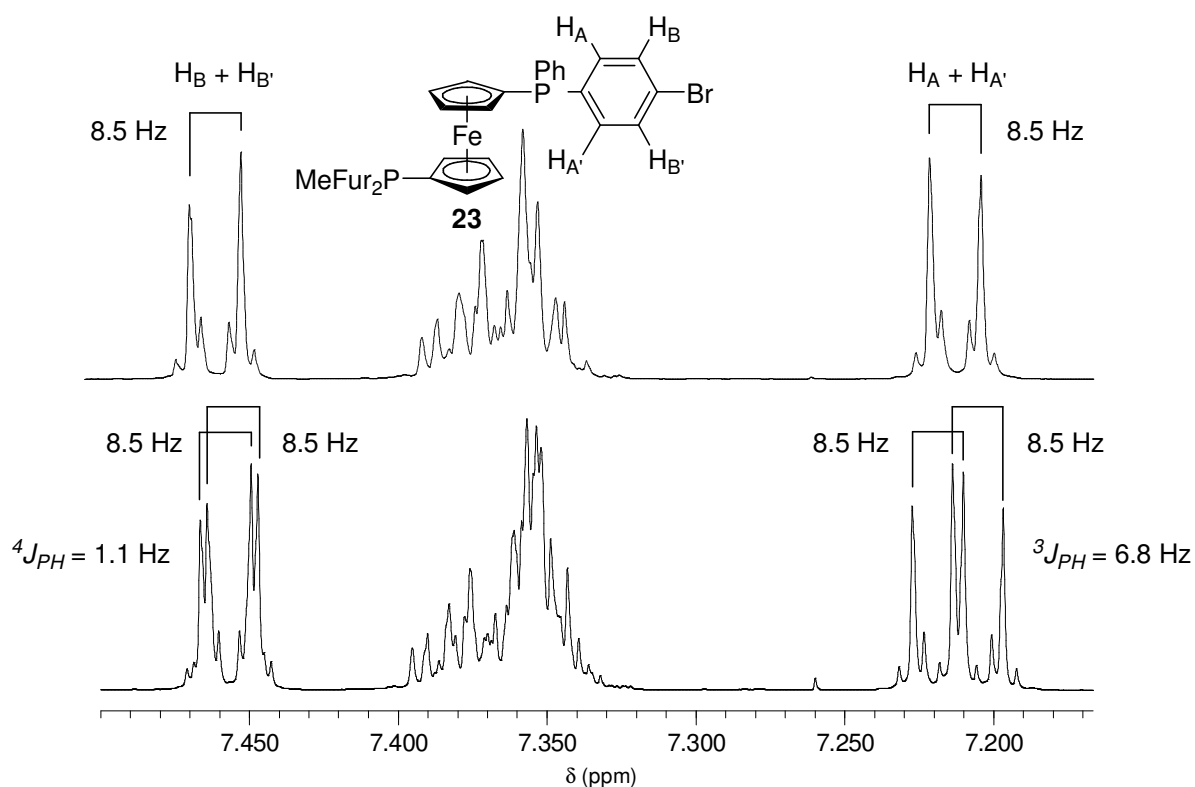


Abb. 4.49: Tieffeld-Bereich des ^1H -NMR-Spektrums von **23**; oben: ^{31}P -entkoppelt, unten: ^{31}P -gekoppelt (500.3 MHz, CDCl_3).

Die dadurch zugänglichen Kopplungskonstanten erlauben etwa im Fall der Verbindung **23** einen direkten Vergleich mit den Werten, welche Taddei *et al.* für eine Serie *para*-substituierter Triphenylphosphan-Derivate angeben^[86] (**Abb. 4.50** und **Tabelle 4.4**).

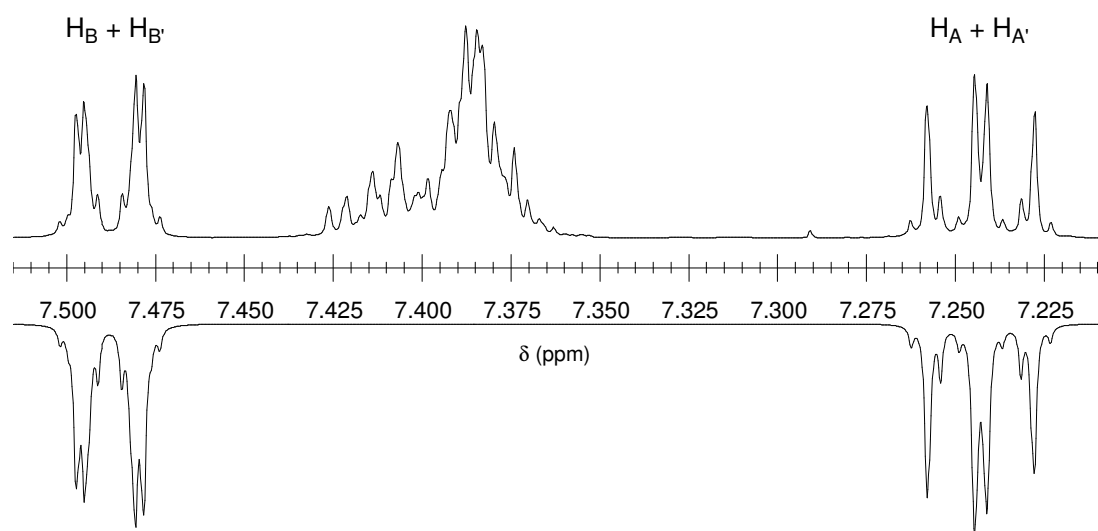


Abb. 4.50: Experimentelles (positive Signale) und simuliertes (negative Signale) ^1H -NMR-Spektrum des Aromaten-Bereichs von **23** (500.3 MHz, CDCl_3).

Tabelle 4.4: ^1H -NMR-Daten des für den para-disubstituierten Aromaten von **23** erhaltenen AA'BB'X-Spinsystems (500.3 MHz, CDCl_3).

J [Hz]	δ_{H} [ppm]	H_A	$\text{H}_{\text{A}'}$	H_B	$\text{H}_{\text{B}'}$
H_A	7.212				
$\text{H}_{\text{A}'}$	7.456	2.11			
H_B	7.456	8.05	0.42		
$\text{H}_{\text{B}'}$	7.456	0.42	8.05	2.05	
P_X		6.75	1.16	1.16	6.75

Die erhaltenen Kopplungskonstanten stimmen sehr gut mit den von Taddei *et al.*^[86] für das strukturell ähnliche Tris(4-bromphenyl)phosphan gefundenen überein ($J_{\text{AA}'} = 2.11$ Hz, $J_{\text{AB}} = J_{\text{A'B}'} = 8.09$ Hz, $J_{\text{AB}'} = J_{\text{A'B}} = 0.39$ Hz und $J_{\text{BB}'} = 2.04$ Hz), lediglich im Fall der $^3J_{\text{PH}}$ -Kopplung ist eine geringfügige Abweichung ersichtlich ($^3J_{\text{PH}} = 7.06$ Hz, $^4J_{\text{PH}} = 1.22$ Hz). Dies ist jedoch möglicherweise auf die unterschiedlichen räumlichen und/oder elektronischen Gegebenheiten am Phosphoratom (Anwesenheit eines Ferrocenylsubstituenten bei **23**) zurückzuführen.

Nicht zuletzt aufgrund der guten Übereinstimmung mit Literaturwerten können die Ergebnisse der durchgeführten Simulationen als zusätzlicher Strukturbeweis für **12** - **27** gewertet werden.

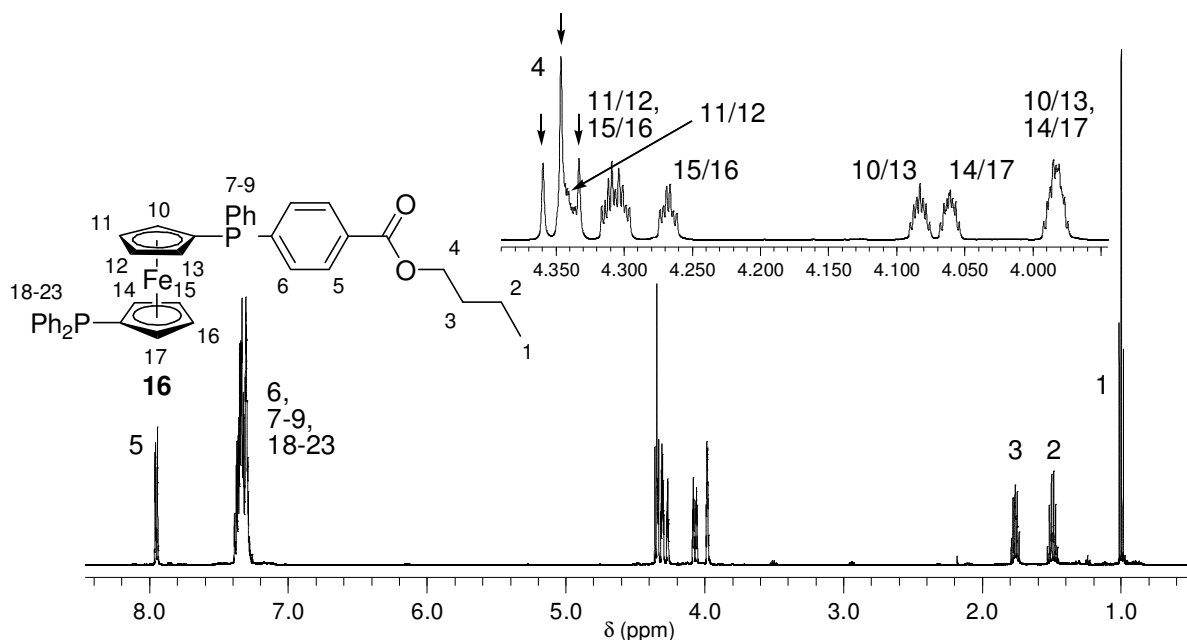


Abb. 4.51: ^1H -NMR-Spektrum des *n*-Butylesters **16** (500.3 MHz, CDCl_3).

Alle weiteren Signale, welche sich in den ^1H -NMR-Spektren der perphenylierten Diphosphane **12** - **21** beobachten lassen, werden von der jeweils im Molekül anwesenden funktionel-

len Gruppen erzeugt und erweisen sich daher als höchst charakteristisch. So zeigen sich die Methylgruppen des Thioanisol- (**13**) bzw. des Anisol-Rests (**19**) in Form scharfer Singulets bei $\delta = 2.46$ bzw. 3.84 ppm, der Aldehyd-Wasserstoff (**15**) wird signifikant zu tiefem Feld verschoben beobachtet ($\delta = 9.98$ ppm). Ebenfalls markant Tieffeld-verschoben und mit einer Breite von mehr als 200 Hz erscheint bei $\delta = 12.20$ ppm das Proton der dppf-Carbonsäure **17**, während die NH_2 -Gruppe von **18** demgegenüber vergleichsweise schmal auftritt ($\delta = 3.75$ ppm). Der Methylfurylphosphan-Rest von **14** sowie die Butylgruppe von **16** liefern jeweils den erwarteten typischen Satz von Resonanzsignalen, welche sich im Fall des *n*-Butylesters über einen Bereich von nahezu 3.5 ppm verteilen (**Abb. 4.51**).

Weit mehr noch als anhand von ^1H -NMR-Spektren lassen sich Symmetrie, Struktur und Substitutionsmuster der funktionalisierten Diphosphane **12** - **27** durch Auswertung ihrer $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren belegen. Obwohl diese aufgrund der bereits beschriebenen Asymmetrie von **12** - **27** generell vergleichsweise komplex und linienreich erscheinen, ist das Heranziehen möglichst aussagekräftiger $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren zur zweifelsfreien Identifizierung der Verbindungen unerlässlich. Die Zuordnung der Kohlenstoffatome zu den beobachteten Signallagen erfolgte dabei durch Anwendung von ^{13}C -DEPT- und CH-Korrelationstechniken (2D-HC-*gs*-HSQC und 2D-HC-*gs*-HMBC), durch den Vergleich der chemischer Verschiebungen und Kopplungskonstanten J_{PC} mit denen strukturanaloger Verbindungen, durch Inkrementberechnungen der substituierten Phenylreste sowie unter Berücksichtigung der jeweiligen Signalintensitäten.

Einige generelle Merkmale entsprechender Spektren seien zunächst durch eine vergleichende Gegenüberstellung von (unsubstituiertem) dppf und dem dppf-Bromid **12** exemplarisch aufgezeigt (**Abb. 4.52**).

Während das hoch symmetrische dppf im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum lediglich sieben Resonanzsignale erzeugt (sechs davon aufgespalten), sind für das Bromid **12** aufgrund von Molekülstruktur und -symmetrie 26 Signale zu erwarten, welche aufgrund von Spin-Spin-Kopplungen mit den beiden ^{31}P -Atomkernen zum überwiegenden Teil Aufspaltungen aufweisen sollten.

Tatsächlich werden für **12** im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (125.81 MHz) 20 voneinander isolierte Resonanzsignale gefunden, in nur drei Fällen werden Signalisochronien beobachtet. Eine individuelle, d. h. absolute Zuordnung der Signale zu den erzeugenden Atomen/Atomgruppen ist im Fall von **12** ebenso wie bei den übrigen perphenylierten Diphosphanen **13** - **21** wegen der zumeist sehr geringen Verschiebungsunterschiede sowie aufgrund von Signalüberlappun-

gen im aromatischen Teil der entsprechenden ^1H -NMR-Spektren (siehe etwa **Abb. 4.43** oder **4.51**) jedoch nicht möglich.

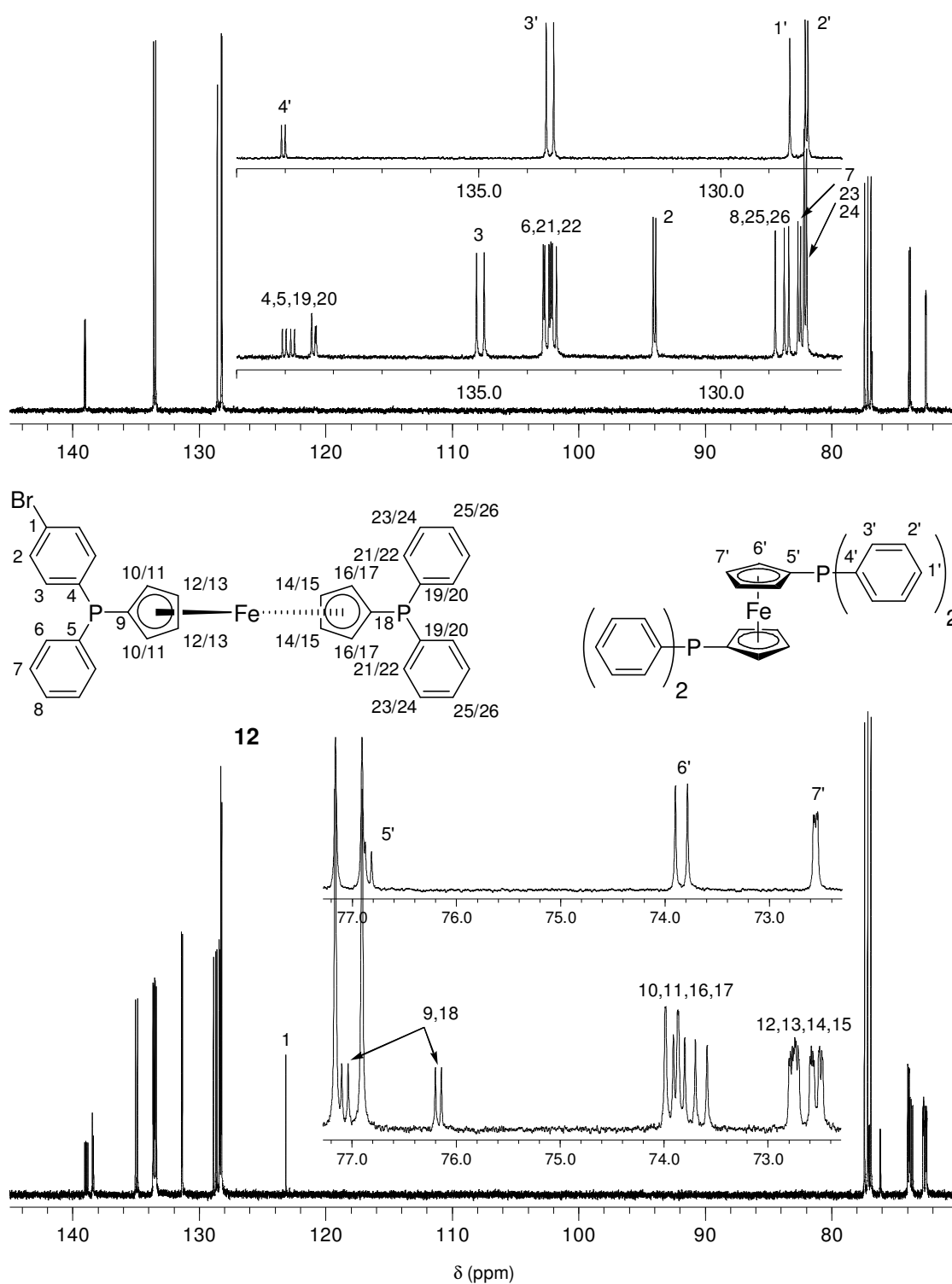


Abb. 4.52: Vergleich der $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von dppf (jeweils oben) mit dem des dppf-Bromids **12** (unten) (jeweils 125.81 MHz, CDCl_3).

Relative Zuordnungen können dagegen vergleichsweise einfach anhand der erhaltenen Signal-lagen erfolgen. Lässt man die substituierte Phenylgruppe (C-1 - C-4) zunächst außer Acht, so liefern die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der perphenylierten Verbindungen **12** - **21** stets sieben Gruppen von Resonanzsignalen. Wie am Beispiel des Bromids **12** gezeigt, korrelieren diese hinsichtlich ihrer jeweiligen Verschiebungsbereiche sehr gut mit den betreffenden chemischen Verschiebungen von dppf oder PPh_3 . Dabei entsprechen etwa die Werte, die im Fall von **12** für die *ortho*-ständigen aromatischen Kohlenstoffe C-6, C-21 und C-22 gefunden wurden, (im Rahmen von Messtoleranzen) exakt denen der korrespondierenden Signale von dppf oder PPh_3 (133.5/133.5/133.6 ppm vs. 133.5 ppm (dppf) vs. 133.7 ppm (PPh_3)^[87a]).

Mit Ausnahme der *para*-Kohlenstoffe C-1, C-8, C-25 und C-26, welche erwartungsgemäß keine ^{31}P -Kopplungen zeigen und als Singulets beobachtet werden, weisen alle Signale im aromatischen Teil des $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums von **12** Dublett-Aufspaltungen auf. Für $^1J_{\text{PC}}$ werden dabei stets Werte zwischen 10 und 12 Hz erhalten, während $^2J_{\text{PC}}$ der Erwartung entsprechend etwa doppelt so groß ausfällt (ca. 20 Hz). Da $^3J_{\text{PC}}$ zudem in allen Fällen um 7 Hz liegt, unterscheiden sich die J_{PC} -Werte in den unsubstituierten Phenylresten von **12** folglich nur geringfügig von denen im PPh_3 ($^1J_{\text{PC}} = 12.5$ Hz, $^2J_{\text{PC}} = 19.7$ Hz, $^3J_{\text{PC}} = 6.8$ Hz, $^4J_{\text{PC}} = 0$ Hz),^[85b] und auch gegenüber dppf zeigt sich erneut ein hohes Maß an Übereinstimmung. Die in diesem Zusammenhang auf der Grundlage chemischer Verschiebungen erfolgten Signalzuordnungen lassen sich durch zusätzliche Berücksichtigung der jeweiligen PC-Kopplungskonstanten somit vergleichsweise einfach absichern.

Im Ferrocenylbereich liefern die *ipso*- sowie die α -ständigen Kohlenstoffatome des Bromids **12** Dublett-Aufspaltungen mit $^1J_{\text{PC}}$ -Werten zwischen 7 und 8 Hz und $^2J_{\text{PC}}$ -Kopplungskonstanten von 14 bis 15 Hz (vgl. dppf: 7.5 bzw. 14.7 Hz). Dagegen zeigen die entsprechenden β -Kohlenstoffe neben der zu erwartenden $^3J_{\text{PC}}$ -Kopplung (vgl. FcPPh_2 : d, $^3J_{\text{PC}} = 4$ Hz) eine zusätzliche Aufspaltung, sie erzeugen ein Vier-Linien-Muster. Da üblicherweise keine Kopplungen über das Ferrocen-Grundgerüst hinweg beobachtet werden, ist dessen Ursache zunächst unklar.

Stereochemische Aspekte hierfür können jedoch ausgeschlossen werden, da die β -ständigen Ferrocenyl-Kohlenstoffatome des achiralen dppfs ebenfalls als Dublett-von-Dubletts (3.9 Hz und 1.4 Hz) in Erscheinung treten. Zieht man jedoch das dppf-Disulfid zum Vergleich heran, so zeigt dessen $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum demgegenüber signifikante Unterschiede (Abb. 4.53).

Die Sulfidierung der P(III)-Zentren des dppf und das daraus resultierende Vorliegen fünfwer-tigen Phosphors führt zum Wegfall der zusätzlichen Aufspaltung, die β -ständigen Ferrocenyl-

Kohlenstoffatome erzeugen lediglich ein Dublett (AX-Spinsystem mit $A = {}^{31}\text{P}$, $X = {}^{13}\text{C}$). Dies kann als sicheres Indiz dafür gewertet werden, dass der zusätzliche Kopplungsweg nicht über das Eisenzentrum verläuft, sondern vielmehr *through space* erfolgen muss (ansonsten wäre im Fall des Disulfids ebenfalls mit dem Auftreten eines Dublett-von-Dublett-Kopplungsmusters zu rechnen).

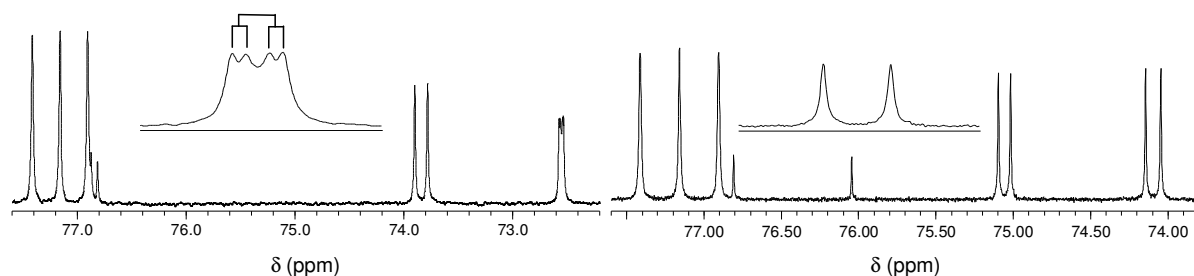


Abb. 4.53: Vergleich der Ferrocenylbereiche der ${}^{13}\text{C}\{{}^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von dppf (links) und dppf-Disulfid (rechts), das Signal für C_β ist jeweils vergrößert (125.81 MHz, CDCl_3).

Folglich scheint es sinnvoll, eine gewisse Orientierung des freien Phosphan-Elektronenpaares für die zusätzliche Kopplung verantwortlich zu machen. dppf nimmt in Lösung offenbar bevorzugt eine Konformation ein, bei welcher diese auf die C_β -Atome der Ferrocenylringe gerichtet sind.

Diese Feststellung deckt sich weitestgehend mit den Erkenntnissen, die Rieck^[88] durch NMR-Untersuchungen an Phosphan-substituierten Paracyclophanen gewinnen konnte. Es wurde hierbei gezeigt, dass der Betrag von PC-Kopplungskonstanten bei *through space* Kopplungen im Fall von P(V)-Verbindungen gegenüber denen dreiwertiger Phosphane drastisch reduziert ist. Für die Größe der betreffenden Konstanten wurden neben dem räumlichen Abstand der Kopplungspartner insbesondere die Orientierung des Phosphan-Elektronenpaares zum wechselwirkenden Kern verantwortlich gemacht.^[88]

Das am Beispiel des dppf beschriebene Phänomen von *through space* Kopplungen wurde nicht nur im Fall des Bromids **12**, sondern auch bei allen übrigen funktionalisierten Diphosphanen beobachtet. Die β -ständigen Ferrocenyl-Kohlenstoffe der Verbindungen **12** - **27** erzeugen im ${}^{13}\text{C}\{{}^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum folglich generell Dubletts-von-Dubletts bzw. virtuelle Tripletts, welche aufgrund von Signalisochronien und -überlappungen jedoch zu meist als Teil komplexerer Signalbereiche in Erscheinung treten. Sind die entsprechenden Resonanzsignale hinreichend separiert, so wurden sie stets nach den Regeln für Spektren 1. Ordnung ausgewertet.

Eine Behandlung der β -ständigen Kohlenstoffe des Ferrocenylgerüsts als X-Teile von AMX-Spinsystemen ($A = M = {}^{31}\text{P}$, $X = {}^{13}\text{C}$) ist zulässig, da die in den entsprechenden ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren auftretenden PP-Kopplungen im Rahmen der gewählten Linienbreiten von 0.5 Hz generell sehr klein bzw. nicht zu beobachten sind ($J_{AM} \leq 1$ Hz). Demgegenüber weisen die Signale der beiden Ferrocen-gebundenen Phosphoratome Abstände $\Delta\nu_{AM}$ zwischen 44 (**14**) und rund 9600 Hz (**22**) auf, wodurch die Bedingung für Spektren 1. Ordnung,

$$\Delta\nu_{AM} / J_{AM} \gg 10,$$

stets als erfüllt angesehen wurde.^[17b]

Die Signallagen der Kohlenstoff-Atome im funktionalisierten Phenylrest der Verbindungen **12** - **27** erscheinen mitunter stark von Substituenteneinflüssen geprägt und lassen sich auf dem Wege einer Inkrementberechnung abschätzen. Zusammen mit den Informationen aus DEPT(135)-Spektren, den PC-Kopplungskonstanten sowie unter Berücksichtigung der jeweiligen Signalintensitäten sind folglich ausgesprochen zuverlässige Signalzuordnungen möglich. Die Inkrementberechnung wurde nach

$$\delta_c[\text{ppm}] = 128.5 + \sum I_i + \sum I_o + \sum I_m + \sum I_p$$

mit I : Inkrement und i : *ipso*, o : *ortho*, m : *meta*, p : *para*

durchgeführt.^[87c] Diese Vorgehensweise und damit das Vernachlässigen von Korrelationsfaktoren^[89a] erschien zulässig, da Abweichungen von der Inkrementenadditivität in den vorliegenden Fällen nicht zu erwarten waren (keine benachbarten Substituenten, keine intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen, keine starken gegenseitigen M- bzw. I-Effekte mit unterschiedlichen Vorzeichen).^[89a] Die Werte der verwendeten Inkremente sind in **Tabelle 4.5** aufgeführt.

Mit wenigen Ausnahmen weisen die hieraus errechneten ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Signallagen für die substituierten Phenylringe von **12** (stellvertretend für alle bromierten Diphosphane (**12** und **22** - **27**)), **13** und **15** - **20** eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentell bestimmten chemischen Verschiebungen (Messfrequenz 125.81 MHz, Lösungsmittel CDCl_3) überein.

Wie anhand von **Tabelle 4.6** ersichtlich, zeigen die berechneten Werte δC_i , δC_o und δC_m , d. h. die Verschiebungen der zum Substituenten *ipso*-, *ortho*- und *meta*-ständigen Kohlenstoffe, generell deutlich geringere Abweichungen (stets ≤ 2 ppm, zumeist ≤ 1 ppm) als die für δC_p .

Tabelle 4.5: Verwendete ^{13}C -Inkrementwerte.

Substituent (Verbindung)	I_i [ppm]	I_o [ppm]	I_m [ppm]	I_p [ppm]
-Br ^[78i] (12 , 22 - 27)	-5.4	3.3	2.2	-1.0
-SMe ^[78i] (13)	10.1	-1.6	0.2	-3.5
-CHO ^[89b] (15)	8.4	1.2	0.5	5.7
-CO ₂ R ^[78i] (16)	2.0	1.0	0	4.5
-CO ₂ H ^[89b] (17)	2.1	1.6	-0.1	5.2
-CF ₃ ^[89b] (18)	2.5	-3.2	0.3	3.3
-OMe ^[89b] (19)	31.4	-14.4	1.0	-7.7
-NH ₂ ^[89b] (20)	18.2	-13.4	0.8	-10.0
-FcP(Ph) ^{*)}	10.5	5.0	-0.3	0.1

*) Die Inkremente für das FcP(Ph)-Fragment wurden aus den Daten für dppf abgeleitet.

Tabelle 4.6: Gefundene und berechnete (in Klammern) ^{13}C -NMR-Verschiebungswerte der substituierten Phenylgruppen von **12**, **13** und **15** - **20**.^[78i,89b]

Substituent (Verbindung)	δC_i [ppm]	δC_o [ppm]	δC_m [ppm]	δC_p [ppm]
-Br (12)	123.2 (123.2)	131.4 (131.5)	135.0 (135.7)	138.4 (138.0)
-SMe (13)	139.5 (138.7)	125.8 (126.6)	134.0 (133.7)	134.9 (135.5)
-CHO (15)	135.8 (137.0)	129.1 (129.4)	133.1 (134.0)	148.8 (144.7)
-CO ₂ <i>n</i> -Bu (16)	130.2 (130.6)	129.0 (129.2)	132.8 (133.5)	145.9 (143.5)
-CO ₂ H (17)	128.9 (130.7)	129.7 (129.8)	132.8 (133.4)	147.6 (144.2)
-CF ₃ (18)	130.1 (131.1)	124.8 (125.0)	133.1 (133.8)	145.0 (142.3)
-OMe (19)	160.4 (160.0)	114.0 (113.8)	135.5 (134.5)	129.3 (131.3)
-NH ₂ (20)	147.3 (146.8)	114.9 (114.8)	135.2 (134.3)	126.0 (129.0)

Während die übrigen Werte für C_p ($C_{p,\text{Substituent}} = C_{i,(\text{Ph})\text{PFc}}$) mit Differenzen ≤ 3 ppm als Zuordnungshilfe immer noch gut geeignet sind, wird die mit $\Delta = 4.1$ ppm insgesamt größte Abweichung für δC_p im Falle des Aldehyden **15** erhalten. Ursächlich hierfür sind ggf. Substituenteneinflüsse, Solvatisierungseffekte und/oder Lösungsmittelabhängigkeiten, welche durch die tabellierten Inkremente möglicherweise nur unzureichend berücksichtigt werden. Insgesamt kann dennoch festgestellt werden, dass die getroffenen Signalzuordnungen durch die durchgeführte Inkrementenberechnung in hervorragendem Maße gestützt werden.

Die noch verbleibenden Signale in den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der perphenylierten Diphosphane **12** - **21** werden von deren funktionellen Gruppen hervorgerufen und weisen mitunter sehr charakteristische chemische Verschiebungen (z. B. die Carbonylverbindungen **15** - **17**), Signalsätze (Triphosphan **14**, Ester **16**, Biphenyl **21**) oder Multiplizitäten (dppf- CF_3 **18**) auf. Wie die Thioanisol- und die Anisol-Methylgruppen (**13** bzw. **19**) erzeugen auch die Carbonyl-Kohlenstoffatome des Aldehyden **15**, des Esters **16** sowie der Säure **17** Singulets im erwarteten Bereich der Spektren, letztere erscheinen dabei signifikant zu tiefem Feld verschoben. Ein Vergleich mit den entsprechenden Signallagen monosubstituierter Benzole zeigt in allen Fällen ein Höchstmaß an Übereinstimmung (**Tabelle 4.7**).

Tabelle 4.7: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Verschiebungen der funktionellen Gruppen von **13**, **15** - **17** und **19**.

Substituent (Verbindung)	δ [ppm]	δ [ppm] (Referenzverbindung)
-SCH ₃ (13)	15.4	15.6 (Thioanisol) ^[89c]
-OCH ₃ (19)	55.3	54.8 (Anisol) ^[89c]
-CHO (15)	192.1	192.0 (Benzaldehyd) ^[78j]
-CO ₂ <i>n</i> -Bu (16)	166.5	166.8 (Benzoessäuremethylester) ^[89b]
-CO ₂ H (17)	172.1	172.6 (Benzoessäure) ^[78k]

Dies gilt ebenfalls für die Gegenüberstellung des fluorierten Diphosphans **18** mit Trifluormethylbenzol. Besonders auffällig sind hierbei die aufgrund der Kopplung zu den ^{19}F -Kernen zu Quartetts aufgespaltenen Resonanzsignale für C-27, C-1 und C-2 (**Abb. 4.54**)

Analog zum entsprechenden Phenylderivat liefert **18** eine $^1J_{\text{FC}}$ -Kopplung von 272 Hz^[89d], für die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Verschiebung der CF_3 -Gruppe (C-27) wird ein Wert von 124.2 ppm erhalten ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-CF}_3$: 124.5 ppm)^[89b]. Neben C-27 weisen auch C-1, C-2 und C-4 ^{19}F -Kopplungen auf ($^2J_{\text{FC}} = 32$ Hz, $^3J_{\text{FC}} = 4$ Hz, $^5J_{\text{FC}} = 1$ Hz), zusätzlich hierzu zeigen C-2 und C-4 die erwar-

teten CP-Kopplungen (das Signal für C-4 ist der Übersichtlichkeit halber nicht mit abgebildet).

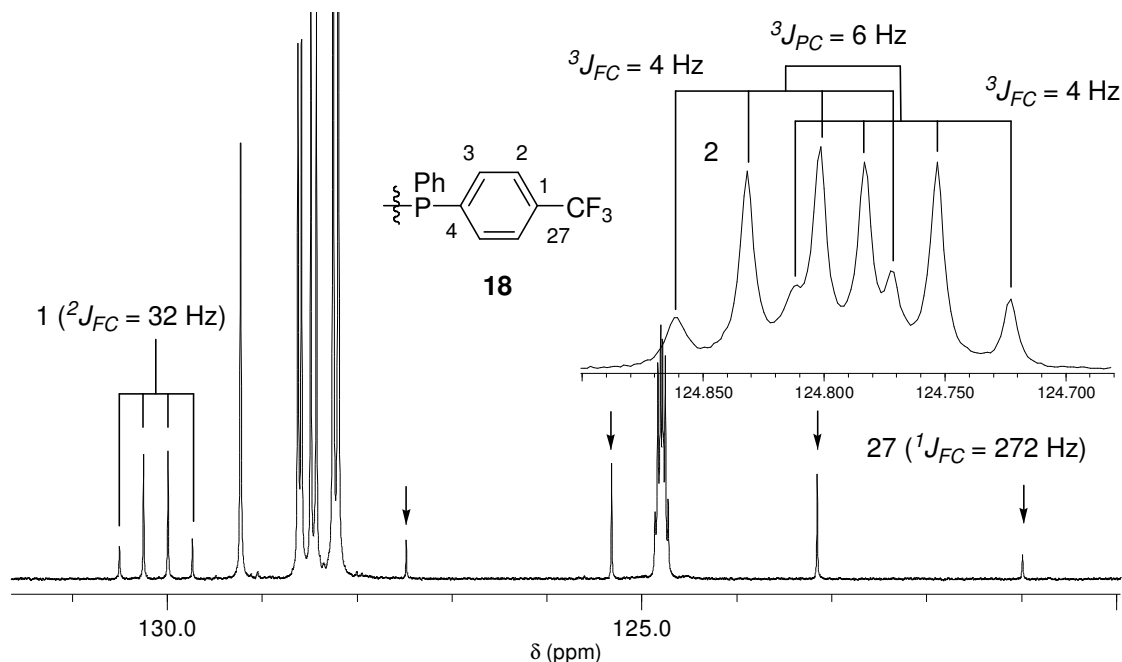


Abb. 4.54: Ausschnitt aus dem aromatischen Bereich des $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums von **18**, dem CF_3 -substituierten dppf-Derivat (125.81 MHz, CDCl_3).

Daher erzeugen beide ein Dublett-von-Quartett-Linienmuster, welches im Fall von C-2 ($^3J_{PC} = 6 \text{ Hz}$) teilweise überlappt erscheint.

Zu den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Diphosphate mit variiertem 1'-Phosphaneinheit **22** - **27** ist anzumerken, dass sich der Signalsatz der $\text{P}(\text{Ph})\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-Br}$ -Einheit hinsichtlich Signalanzahl, -lagen und -aufspaltungen im Rahmen von Messtoleranzen in keinem der Fälle von dem des (bereits oben beschriebenen) dppf-Bromids **12** unterscheidet.

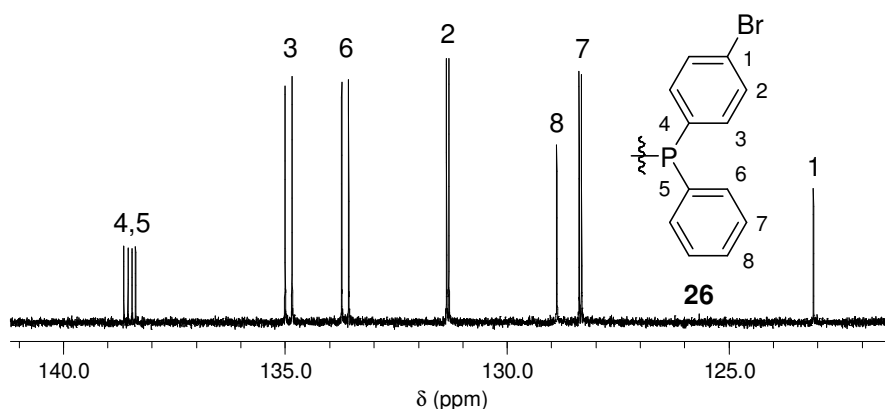


Abb. 4.55: Aromatischer Bereich des $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums von **26** (125.81 MHz, CDCl_3).

Die Identifizierung der entsprechenden Signale wird jedoch aufgrund der generell geringeren Anzahl von Signalüberschneidungen im aromatischen Spektrenbereich deutlich erleichtert. Besonders einfach gestaltet sich dies im Fall des Cyclohexyl- sowie des *t*-Butylphosphans **26** bzw. **27**, da hier keinerlei zusätzliche aromatischer Resonanzsignale auftreten (**Abb. 4.55**).

Die Ferrocenylbereiche unterscheiden sich ebenfalls nicht substantiell von denen der perphenylierten dppf-Derivate **12** - **21**, alle in diesem Zusammenhang aufgezeigten Merkmale und Phänomene (s.o.) gelten in gleichem Maße auch für die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Verbindungen **22** - **27**. Signifikante Unterschiede ergeben sich allerdings hinsichtlich der bisweilen außerordentlich markanten Resonanzsignale der 1'-Phosphaneinheiten PR'_2 . Die beiden organischen Reste R' sind dabei in allen Fällen zueinander diastereotop, sodass hierfür stets ein „doppelter“ Signalsatz erhalten wird. Am deutlichsten lässt sich dies anhand des $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums von **27**, dem *t*-Butyl-substituierten Diphosphan, veranschaulichen (**Abb. 4.56**).

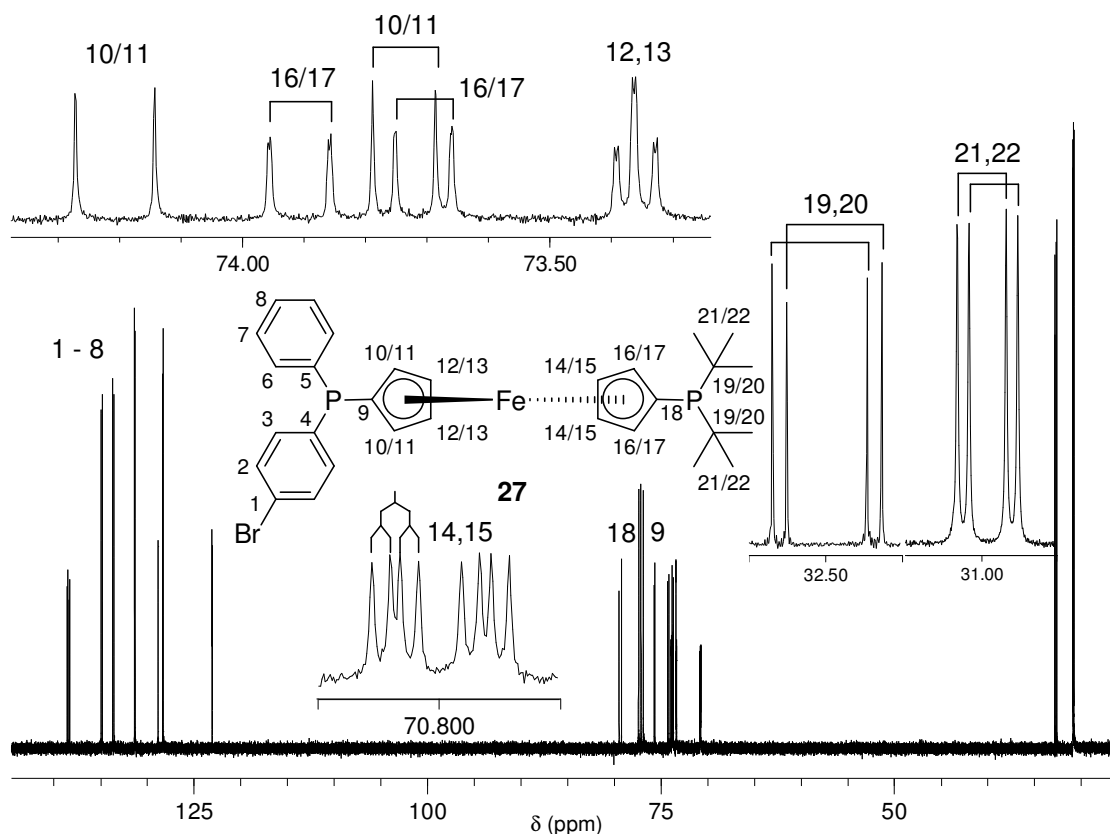


Abb. 4.56: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des *t*-Butylphosphans **27** (125.81 MHz, CDCl_3 ; zur Zuordnung der Aromatensignale siehe **Abb. 4.55**).

Für die *t*-Butylgruppen von **27** werden so jeweils zwei Dubletts um 31.0 bzw 32.5 ppm erhalten (Signalabstand 0.025 ppm), sowohl die chemische Verschiebungen als auch die PC-Kopp-

lungskonstanten ($^1J_{PC} = 20$ Hz, $^2J_{PC} = 13$ Hz) stimmen dabei gut mit denen strukturell ähnlicher Verbindungen überein.^[82]

Insgesamt entsprechen Anzahl, Lagen und Aufspaltungen der Signale für die organischen Substituenten R' der bromierten Diphosphane **22** - **27** stets der Erwartung, Abweichungen hiervon wurden in keinem Fall beobachtet. Da jedoch die Abstände zweier Resonanzsignale, welche von zueinander diastereotopen Kohlenstoffatomen/-atomgruppen erzeugt werden, hinsichtlich ihres Betrags zumeist in derselben Größenordnung liegen wie die entsprechenden Kopplungskonstanten, fällt es mitunter schwer, zwischen unterschiedlichen Signalen und Kopplungsphänomenen zu unterscheiden.

Zur eindeutigen Bestimmung der PC-Kopplungen wurden daher alle $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren, bei welchen dies der Fall war, an NMR-Geräten unterschiedlicher Feldstärke (250 und 500 MHz) aufgenommen. Durch den Vergleich betreffender Spektren waren zweifelsfreie Angaben in allen Fällen möglich. Exemplarisch sei dies anhand der aromatischen Furylresonanzsignale im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Methylfurylphosphans **23** gezeigt (Abb. 4.57).

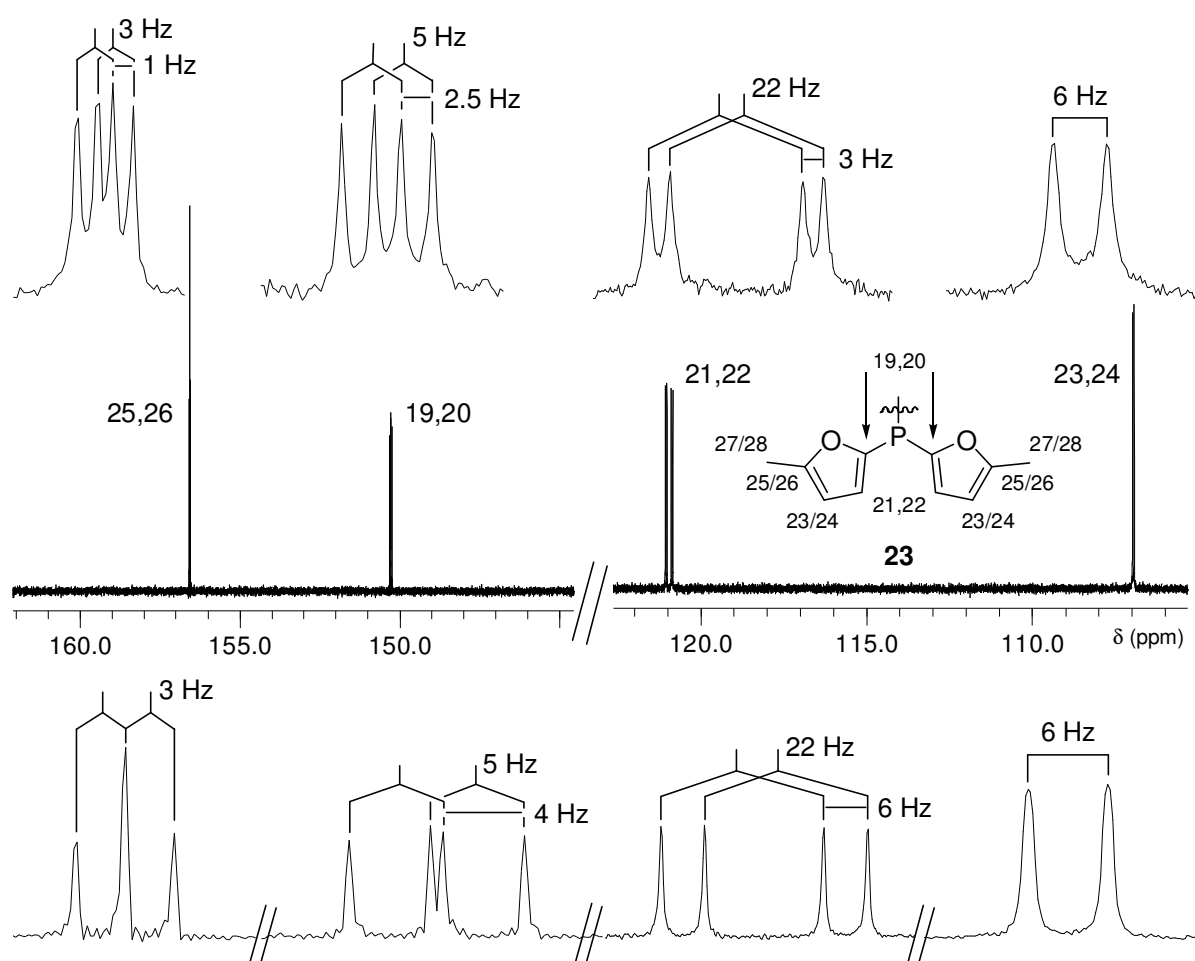


Abb. 4.57: Aromatische Furylresonanzsignale im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Methylfurylphosphans **23** (oben: 62.9 MHz, Mitte und unten: 125.81 MHz, jeweils CDCl_3).

Für die Methylfuryl-Reste von **23** konnten auf diese Weise Signallagen und Kopplungskonstanten bestimmt werden, welche sehr gut etwa mit denen in der strukturanalogen Verbindung **3a** (siehe **Kapitel 2**) übereinstimmen. **Tabelle 4.8** gibt hierzu eine Übersicht.

Tabelle 4.8: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Verschiebungen der funktionellen Gruppen von **13**, **15** - **17** und **19**.

Kohlenstoffatome in Verbindung 23	δ [ppm]	$^nJ_{PC}$ [Hz]	δ [ppm] und $^nJ_{PC}$ [Hz] des entsprechenden Signals von 3a
C-19/20	150.2/150.3	$^1J_{PC} = 5$	150.7, $^1J_{PC} = 5$
C-21/22	120.9/121.0	$^2J_{PC} = 22$	120.8, $^2J_{PC} = 22$
C-23/24	106.9	$^3J_{PC} = 6$	107.0, $^3J_{PC} = 6$
C-25/26	156.5/156.6	$^3J_{PC} = 3$	156.5, $^3J_{PC} = 3$

Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass die von Meunier *et al.* für das dppf-analoge Methylfurylphosphan 1,1'-Fc(P(MeFur)₂ gefundenen Daten^[16a] nicht zu Vergleichszwecken herangezogen wurden, da diese Zuordnungsfehler aufweisen. Bei der Identifizierung der Signale, welche von den methylierten aromatischen Resten des *o*-Tolyl- sowie des Mesitylphosphans **24** bzw. **25** erzeugt werden, kann die bereits beschriebene Invarianz der chemischen Verschiebungen des P(Ph)C₆H₄-4-Br-Signalsatzes ausgenutzt werden.

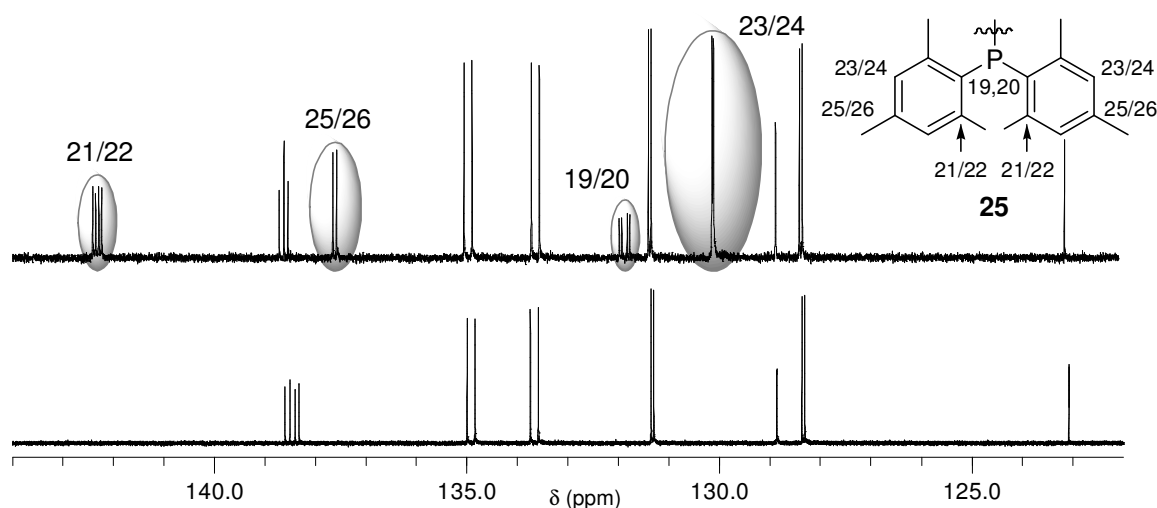


Abb. 4.58: Ausschnitte aus den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren des Mesityl- (**25**) sowie des *t*-Butylphosphans **27** (unten; jeweils 125.81 MHz, CDCl₃).

Wie in **Abb. 4.58** exemplarisch für das Mesityl-substituierte Diphosphan **25** gezeigt, ermöglicht ein Vergleich entsprechender Spektren mit denen analoger Verbindungen, welche neben

dem Signalsatz für die bromierte PPh_2 -Gruppe keine zusätzlichen Signale im aromatischen Bereich aufweisen (im vorliegenden Beispiel wurde hierzu das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des *t*-Butylphosphans gewählt), eine besonders einfache Abgrenzung aller betreffenden aromatischen Resonanzsignale. Detaillierte Zuordnungen gelingen im vorliegenden Fall am besten durch die Aufnahme von DEPT(135)- und 2D-HC-*gs*-HMBC-Spektren.

4.5.3 Einkristall-Röntgenstrukturanalyse

Von vier der dargestellten funktionalisierten Diphosphane, dem Bromid **12**, dem Aldehyden **15**, dem primären Amin **20** und dem Brombiphenyl **21**, konnten Einkristalle erhalten werden, die den Ansprüchen einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse genügten.

Im Fall von **12** (Abb. 4.59) gelang dies durch langsames Verdampfen einer konzentrierten etherischen Lösung, bei **15** (Abb. 4.60) und **20** (Abb. 4.61) wurden gesättigte Chloroform-Lösungen bei 25 °C mit *n*-Hexan überschichtet. Einkristalle von Verbindung **21** (Abb. 4.62) waren im Rahmen der Umkristallisation aus Toluol/*n*-Hexan bei -30 °C zugänglich.

Die erhaltenen Festkörperstrukturen zeigen keine auffälligen Besonderheiten. Allerdings ist anzumerken, dass im Fall von **12**, **15** und **20** das Eisenatom ein Inversionszentrum darstellt, die asymmetrische Einheit enthält jeweils nur ein halbes Molekül.

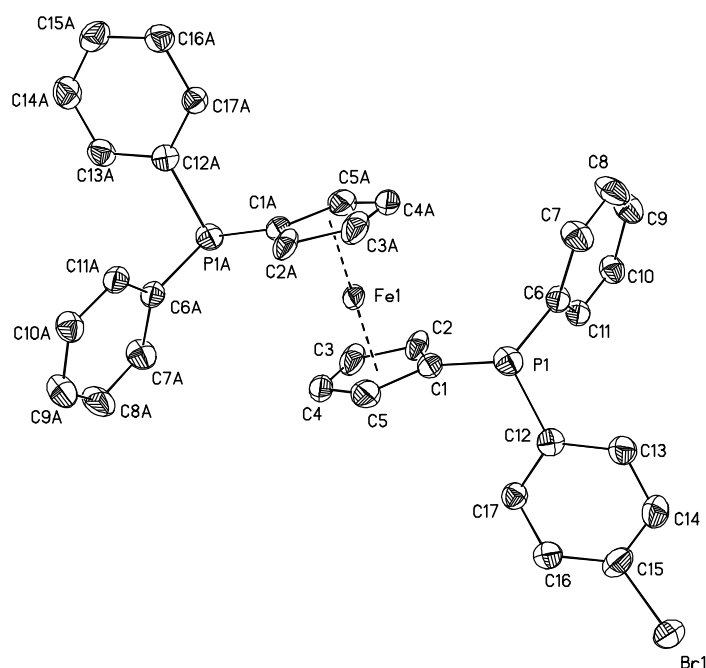


Abb. 4.59: Festkörperstrukturen (ORTEP-Darstellung) des Moleküls **12**. Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Thermische Ellipsoide mit 30 % Wahrscheinlichkeit.

Aus diesem Grund ist der Substituent an C-9 (-Br in **12**, -CHO in **15** und -NH₂ in **20**) statistisch fehlgeordnet, die Besetzungsfaktoren betragen jeweils 50%.

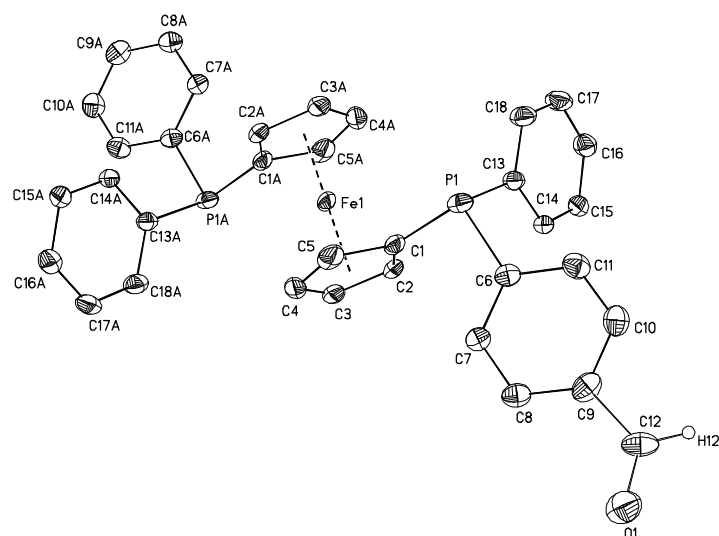


Abb. 4.60: Festkörperstrukturen (ORTEP-Darstellung) des Moleküls **15**. Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Thermische Ellipsoide mit 30 % Wahrscheinlichkeit.

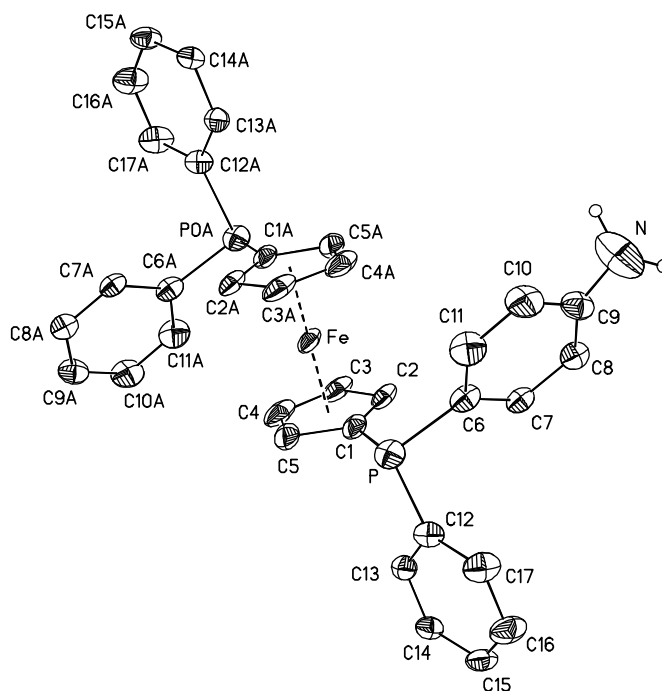


Abb. 4.61: Festkörperstrukturen (ORTEP-Darstellung) des Moleküls **20**. Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Thermische Ellipsoide mit 30 % Wahrscheinlichkeit.

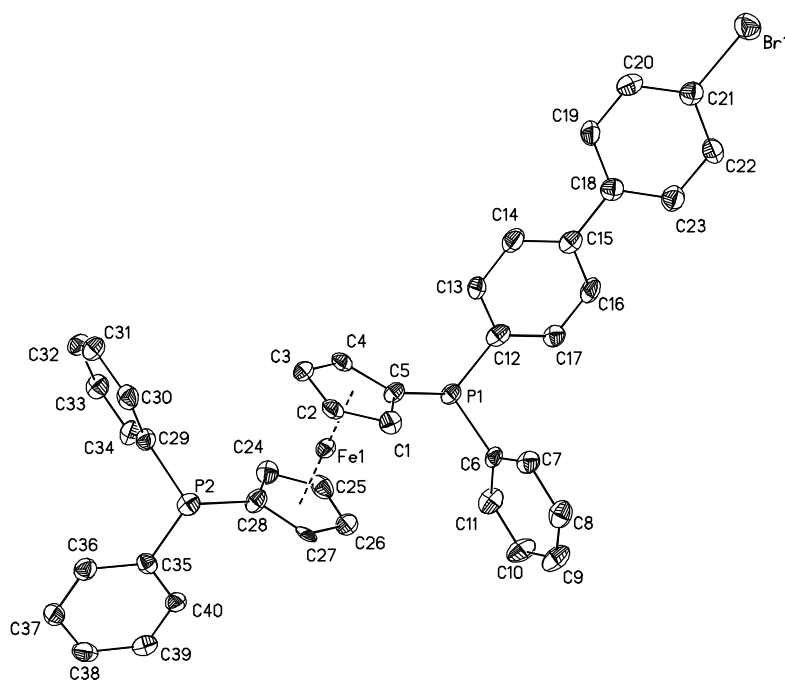


Abb. 4.62: Festkörperstrukturen (ORTEP-Darstellung) des Moleküls **21**. Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Thermische Ellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit.

Im Fall des Brombiphenyls **21** wird dieses Phänomen nicht beobachtet, offensichtlich verhindert hier der räumlich anspruchsvolle 4-Bromphenyl-Rest die statistische Fehlordnung im Kristall.

Das dppf-Bromid **12** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$, der Aldehyd **15** und das primäre Amin **20** in der ebenfalls monoklinen Raumgruppe $P2_1/a$. Da die zweite Hälfte der Moleküle jeweils symmetrieezeugt wird (s. o.), sind die Eisenatome in allen drei Fällen linear (180.0°) durch die Zentren der Cyclopentadienyl-Liganden koordiniert. Aus eben diesem Grunde betragen die P1-Fe1-P1-Winkel stets 180° , die mittleren Bindungslängen der Cyclopentadienyl-Zentren zum Fe-Zentrum sind identisch und unterscheiden sich untereinander nur geringfügig (Fe1-D1 = Fe1-D2 = 1.6414 \AA (**12**), Fe1-D1 = Fe1-D2 = 1.646 \AA (**15**), Fe1-D1 = Fe1-D2 = 1.640 \AA (**20**)). Die Cyclopentadienylringe sind in Verbindung **12** um 34.98° , in **15** um 35.57° und in **20** um 35.51° gegeneinander verdreht, was in allen Fällen einer *gauche-staggered*-Konformation (36°) entspricht.

Das Biphenyl **21** kristallisiert wie **12** in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Obwohl hier die zweite Molekülhälfte nicht symmetrieezeugt wird, sind die Eisenatome ebenfalls linear (179.68°) von den Cyclopentadienyl-Zentren koordiniert, der Betrag des P1-Fe1-P1-Win-

kels (175.70°) und die gegenseitige Verdrehung der Cyclopentadienylringe (31.70°) fallen etwas geringer aus als im Fall von **12**, **15** und **20**. Die mittleren Bindungslängen der Zentren der Cyclopentadienyl-Substituenten zum Fe-Zentrum sind annähernd identisch ($\text{Fe1-D1} = 1.648 \text{ \AA}$, $\text{Fe1-D2} = 1.645 \text{ \AA}$).

5. Synthese, Charakterisierung und Anwendung von Carbosilan-Ferrocenyl-Diphosphanen in der Heck-Reaktion

5.1 Einleitung und Zielsetzung

5.1.1 Die Heck-Reaktion

Homogenkatalytisch geführte C–C-Kreuzkupplungsreaktionen stellen bedeutende Werkzeuge der (metall-)organischen Chemie dar. Ihnen gemeinsam ist die Knüpfung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen zwischen zwei verschiedenen Kohlenwasserstoff-Verbindungen mithilfe eines katalytisch aktiven Metallzentrums. Zumeist werden hierzu geeignete Palladium-Komplexe verwendet.^[1b,d,e]

Zu den wichtigsten C–C-Kupplungen zählen neben der Suzuki-^[90] die Stille-,^[91] die Sonogashira-^[92] und insbesondere die Heck-Reaktion.^[93] Letztere gilt als die bekannteste und bedeutendste Palladium-vermittelte C–C-Kreuzkupplung unter Substitution eines vinyllischen Protons, wodurch sie die direkte Olefinierung von Vinyl- bzw. Arylhalogeniden möglich macht.^[93] Sie gestattet damit etwa die Darstellung von Zimtsäureestern, welche auch großtechnisch als UV-Absorber (optische Aufheller in Waschmitteln) und als Anti-Oxidantien in Kunststoffen eingesetzt werden, ausgehend von Halogenaromaten durch Umsetzung mit Acrylaten in nur einem Reaktionsschritt.^[94]

Das allgemeine Reaktionsprinzip der Heck-Reaktion ist in **Abb. 5.1** aufgeführt.

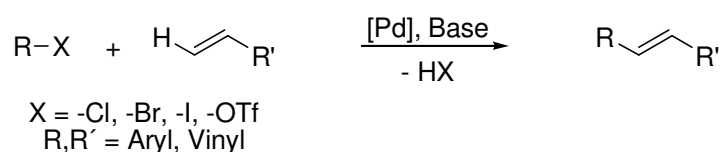


Abb. 5.1: Reaktionsprinzip der Heck-Kreuzkupplung.^[1d,5,93]

Bei dem zu kuppelnden Substrat (der Halogenkomponente) handelt es sich üblicherweise um ein Vinyl- bzw. Aryliodid, -bromid oder -triflat (-OSO₂CF₃). Die Heck-Reaktivität nimmt dabei in der (Halogenid-)Reihe R-I > R-Br >> R-Cl ab, sodass entsprechende Chloride mit den traditionell verwendeten Heck-Katalysatoren wie [Pd(PPh₃)₄] oder [Pd(OAc)₂/PPh₃] üblicherweise nicht mehr befriedigend umsetzbar sind.^[93,95,96]

Als Olefinkomponente können elektronenreiche (z. B. Enolether) wie -arme Substrate (z. B. Acrylate) umgesetzt werden, wobei sich letztere als weitaus reaktiver erweisen.^[1d,5,97]

Der generell akzeptierte Mechanismus der Heck-Kreuzkupplung ist in **Abb. 5.2** aufgeführt.

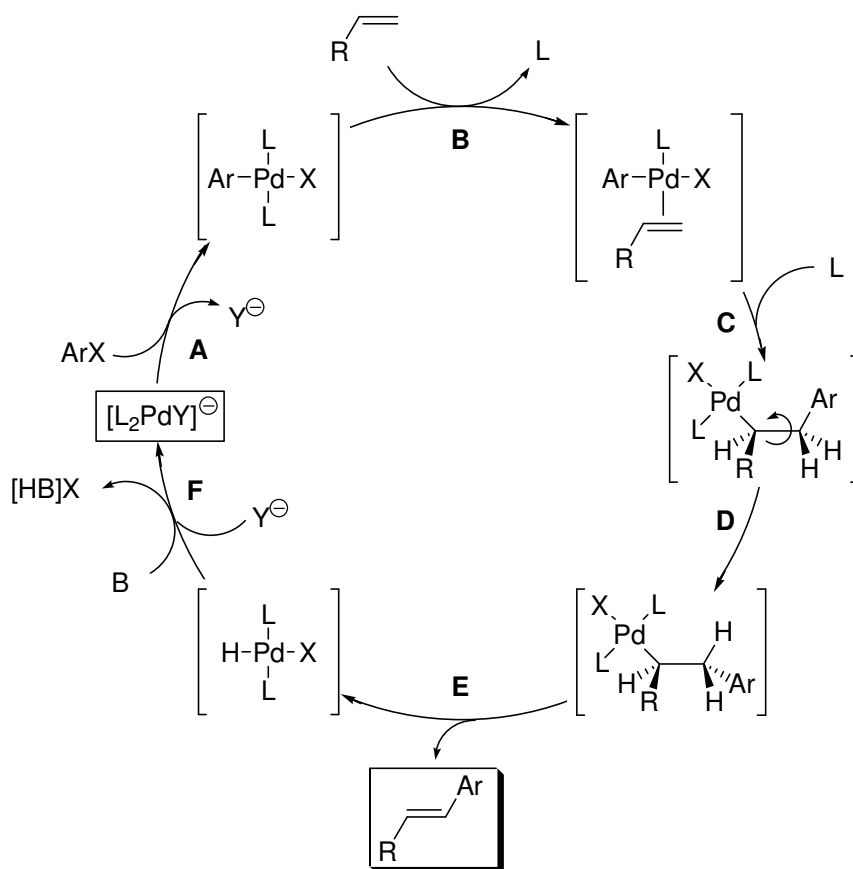


Abb. 5.2: Allgemein akzeptierter Mechanismus der Heck-Reaktion (Ar = Aryl, L = PR_3 , B = Base, Y = Halogen, OAc^-).^[97]

Der Mechanismus wird im Folgenden für aromatische Halogenkomponenten diskutiert, für vinyliche Substrate gelten analoge Betrachtungen.

Der erste Schritt des Katalysezyklus ist die oxidative Addition des Arylhalogenids an die Palladium(0)-Spezies unter Ausbildung einer $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-Pd(II)}$ -Bindung (**A**). Im nächsten Schritt wird ein Ligand L über einen Dissoziations/Assoziations-Mechanismus gegen die Olefin-komponente, welche η^2 an das Metallzentrum koordiniert wird, ausgetauscht (**B**). In Schritt **C** erfolgt eine *cis*-selektive Addition des Aryl-Pd-Komplexes an die C=C-Doppelbindung. Diese regioselektive Carbopalladierung erfolgt über einen viergliedrigen Übergangszustand, welcher eine planare Anordnung der Pd-Ar-Bindung und des Alkens erfordert. Vor der nächsten Bindungsknüpfung/-spaltung ist als Schritt **D** eine Rotation um die neu gebildete C-C-Einfachbindung des Alkyl-Pd(II)-Komplexes erforderlich. Hierdurch ordnen sich ein β -ständiges H-Atom und das Palladium-Fragment *syn* zueinander an, und die dadurch ermöglichte *syn*- β -Hydrid-Eliminierung generiert das olefinische *trans*-Produkt sowie einen Hydrido-

Pd(II)-Komplex (**E**). Durch reduktive Eliminierung von HX in Gegenwart der Base (z. B. Natriumacetat oder Triethylamin) bildet sich dann die Pd(0)-Spezies zurück (**F**).^[97]

Obwohl Heck-Kreuzkupplungen mitunter relativ hoher Reaktionstemperaturen bis über 160 °C bedürfen, weisen sie generell eine hohe Kompatibilität mit zahlreichen funktionellen Gruppen auf, Störungen aufgrund der Anwesenheit von z. B. Aldehyd-, Ester-, Carboxy- oder Nitro-Substituenten sind nicht zu erwarten.^[5a,96,97]

5.1.2 Diphosphane als Liganden in der Heck-Reaktion

Heck-Kreuzkupplungen mit Halogenkomponenten vergleichsweise hoher Reaktivität (aktivierte Bromaromaten oder Aryliodide) werden üblicherweise in Gegenwart von (Prä)Katalysatoren/Katalysatorsystemen, bei welchen das Palladium-Zentrum durch monodentate Liganden wie Triphenylphosphan komplexiert und stabilisiert wird ($[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ bzw. $[\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{PPh}_3]$), durchgeführt.^[93,96]

Bidentate Phosphane wie dppf oder dessen Derivate konnten sich in diesem Zusammenhang bislang nicht etablieren, fanden dagegen aber vielfach Beachtung als anerkannt wirkungsvolle Liganden im Bereich von Suzuki-Miyaura-^[36,76,98] sowie Buchwald-Hartwig-Reaktionen.^[36,80,99]

Dabei böten auf chelatisierenden Phosphanliganden basierende Systeme gegenüber den „klassischen“ Heck-Katalysatoren insbesondere hinsichtlich der Stabilisierung katalytisch aktiver Zentren entscheidende Vorteile. Die Lebensdauer des Katalysators könnte so gesteigert, die Bildung sowie das Ausfallen von (mitunter katalytisch inaktivem) Palladium-Schwarz zurückgedrängt werden. Damit würde auch ein „Ausbluten“ des Katalysators weit mehr verhindert als im Fall der Verwendung von Monophosphanen wie PPh_3 .

Zudem sind Komplexe des Typs $[(\text{dppf})\text{PdCl}_2]$ als außerordentlich gut handhabbar zu bezeichnen, sie weisen im Gegensatz zu $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$ oder $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ keine erhöhte Empfindlichkeit gegenüber Licht, Sauerstoff, Feuchtigkeit oder Temperatur auf und können auch unter atmosphärischen Bedingungen nahezu unbegrenzt gelagert werden.^[36,76]

Dennoch existieren nur wenige Beispiele, bei welchen freie (d. h. nicht immobilisierte) Diphosphan-Palladium-Komplexe als (Prä)Katalysatoren für die Palladium-vermittelte Heck-Reaktion eingesetzt wurden.^[45] Aus diesem Grunde sollen die Arbeiten von Boyes und Butler zur Kupplung von Iodbenzol bzw. -ferrocen mit Methylacrylat unter Verwendung Ferrocen-basierender Chelatphosphane im vorliegenden Zusammenhang nicht unerwähnt bleiben (**Abb. 5.3**).^[45a]

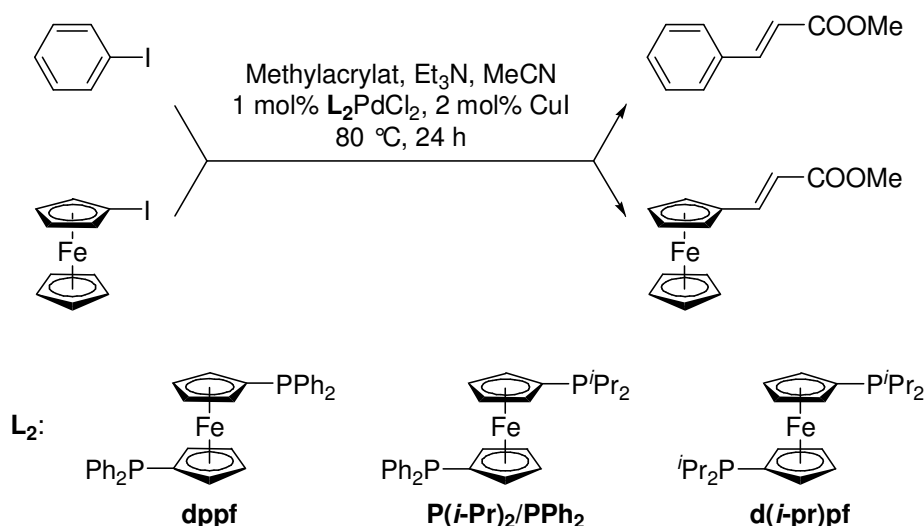


Abb. 5.3: Heck-Kreuzkupplung von Iodobenzol bzw. -ferrocen mit Methylacrylat nach Boyes und Butler^[45a]

Boyes und Butler demonstrierten dabei eindrucksvoll, dass die Heck-Reaktivität von (Prä-)Katalysatoren des Typs L₂PdCl₂ beträchtlich gesteigert werden kann, wenn ausgehend von L₂ = dppf zwei (L₂ = (η⁵-C₅H₄P(*i*-Pr)₂)Fe(η⁵-C₅H₄PPh₂)) bzw. alle vier (L₂ = d(*i*-pr)pf) Phenylgruppen gegen *i*-Propyl-Substituenten ausgetauscht werden.

So konnten mit 1.0 mol% [(dppf)PdCl₂] und 2.0 mol% CuI als Cokatalysator (Base Et₃N, Lösungsmittel Acetonitril) nach 24 Stunden bei 80 °C lediglich 7 % Methylcinnamat bzw. 4 % des Ferrocen-Analogon erhalten werden. Demgegenüber wurden bei Verwendung des „gemischten“ Diphosphans P(*i*-Pr)₂/PPh₂ als Ligand unter ansonsten identischen Bedingungen im Falle des Zimtsäureesters eine Erhöhung um das 7.5-fache (Umsatz 53 %) und im Falle des entsprechenden ungesättigten Ferrocens eine Verfünfachung des Umsatzes (20 %) erzielt. Weitere Steigerungen waren durch den Einsatz des peralkylierten d(*i*-pr)pfs möglich, hierbei konnte Iodobenzol quantitativ und Iodferrocen immerhin zu 38 % umgesetzt werden.^[45a]

Die von Boyes und Butler durchgeführten Untersuchungen machen deutlich, dass insbesondere bei Verwendung von [(d(*i*-pr)pf)PdCl₂] als (Prä)Katalysator für Olefinierungen nach Heck Ergebnisse erhalten werden können, die deutlich über denen liegen, welche (unter vergleichbaren Bedingungen) etwa mit [Pd(OAc)₂/PPh₃] zugänglich sind.^[100] Zudem können sie als anschaulicher Beleg für den mitunter beträchtlichen Einfluss, der im Rahmen eines Liganden-*fine tuning* erzielbar ist, angeführt werden. So lässt sich im vorliegenden Fall aus einem anfänglich für eine gegebene Umsetzung ungeeigneten Liganden durch den bloßen Austausch organischer Reste ein System maßschneidern, welches unter ansonsten identischen Bedingungen nunmehr quantitative Umsätze erbringt.^[45a]

Wesentlich größere Bedeutung haben Diphosphane als immobilisierte/geträgerte Liganden für Heck-Reaktionen erlangt. Dies ist wenig verwunderlich, lässt sich doch durch eine chelatisierende Komplexierung der katalytisch aktiven Metallzentren deren Ablösung vom jeweiligen Grundgerüst weitaus effektiver verhindern als bei der Anwesenheit lediglich monodentat koordinierenden Gruppen.

Am weitesten verbreitet ist in diesem Zusammenhang die Bis(diphenylphosphanylmethylen)amino-Gruppe, welche von Reetz *et al.* erstmals 1997 an Polyamino-Dendrimeren installiert und zur Komplexierung von PdMe_2 -Einheiten verwendet wurde.^[101] Die entsprechenden Metallodendrimere wurden zur Heck-Kupplung von Brombenzol mit Styrol eingesetzt.^[101]

Bei ihrem Konzept der Funktionalisierung von Silica-Oberflächen durch dendritische PAMAM-Struktureinheiten (PAMAM: PolyAMidoAMin-) bedienten sich Alper *et al.* ebenfalls der Bis(diphenylphosphanylmethylen)amino-Einheit zur Darstellung von heterogenisierten Bisphosphanen, welche in Form ihrer PdMe_2 -Komplexe etwa zur Kupplung von Iodbenzol mit *n*-Butylacrylat verwendet wurden (Abb. 5.4).^[102]

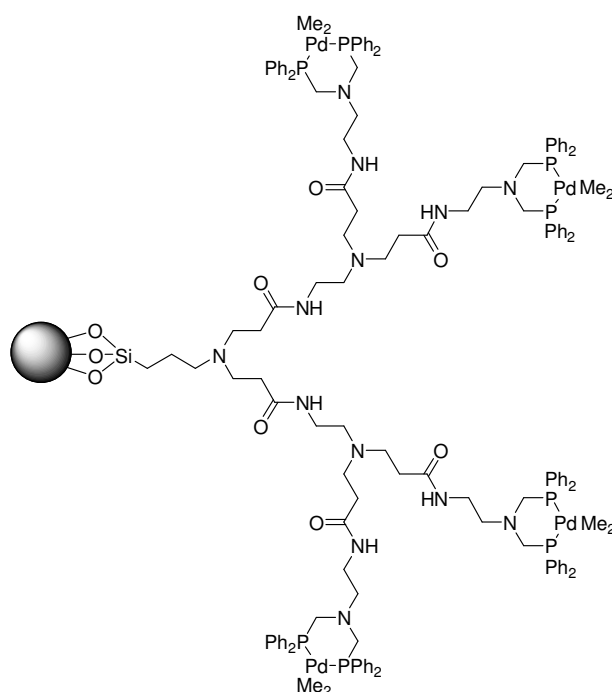


Abb. 5.4: Auf SiO_2 -heterogenisiertes PAMAM-Palladadendron nach Alper *et al.*^[102]

Ein gravierender Nachteil der Bis(diphenylphosphanylmethylen)amino-Einheit war zumindest bis vor kurzem darin zu sehen, dass sie keinerlei Modularität aufwies und in jedem Fall erst nachträglich durch Umsetzung terminaler immobilisierter NH_2 -Einheiten mit zwei Äquivalenten $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{OH}$ aufgebaut werden konnte. Majoral *et al.* gelang es 2008 jedoch, diese Problematik durch die erfolgreiche Synthese der in Abb. 5.5 gezeigten Moleküle zu lösen.^[103]

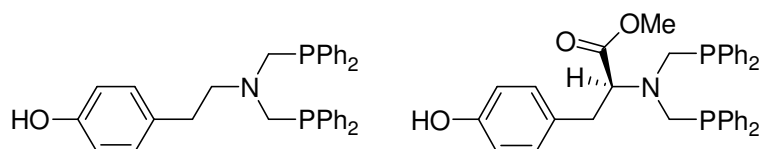


Abb. 5.5: Funktionalisierte Diphosphane nach Majoral *et al.*^[103]

Beide Verbindungen konnten an Phosphazen-Grundgerüste angebunden werden und eigneten sich nach Umsetzung mit $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$ als Katalysatoren für Heck-, Suzuki- und Sonogashira-Kreuzkupplungsreaktionen.^[103]

Hieraus lässt sich ersehen, dass das Feld funktionalisierter Diphosphane ein höchst aktuelles Forschungsgebiet darstellt, auf welchem der Raum für neue Beiträge noch groß scheint. Vergleicht man die in **Kapitel 4** vorgestellte Verbindungsklasse mit der von Majoral *et al.*,^[103] so sind diese in keiner Hinsicht unterlegen und tragen zudem keine ggf. aufgrund ihrer Basizität störende tertiäre Alkylamin-Einheit.

Das Ziel der im Folgenden vorgestellten Arbeiten soll darin bestehen, geeignete Brom-funktionalisierte Ferrocenyl-Diphosphane mit variierten 1'-Phosphaneinheit (siehe **Abschnitt 4.4.3**) an Carbosilan-Grundgerüste anzubinden und die dadurch zugänglichen Carbosilan-Ferrocenyl-Diphosphane in die entsprechenden PdCl_2 -Komplexe zu überführen. Diese werden dann als (Prä)Katalysatoren für Umsetzungen nach Heck eingesetzt und anhand der dabei erhaltenen Ergebnisse die Effekte sowohl der Immobilisierung als auch der unterschiedlichen räumlichen/elektronischen Eigenschaften der jeweiligen Phosphangruppe auf die katalytische Umsetzung herausgearbeitet.

5.2 Darstellung der Ferrocenyl-Diphosphan-Palladium-Komplexe

5.2.1 Darstellung der Carbosilan-Ferrocenyl-Diphosphane 28a-e/29a-e

Von den sieben dargestellten bromierten Diphosphane mit unterschiedlichen 1'-Phosphangruppen (**12** und **22** - **27**) wurden fünf, das dppf-Bromid **12**, das Methylfurylphosphan **23**, das *o*-Tolylphosphan **24**, und die beiden Alkylphosphane **26** und **27**, für Studien zur Immobilisierung und zur anschließenden katalytischen Anwendung gewählt. Das Furylphosphan **22** schien aufgrund der Acidität seines 5-Furyl-Wasserstoffatoms (die Furyl-2,5-Wasserstoffatome sind mit einem pK_S -Wert von 30^[77] deutlich acider als etwa das N-H-Proton des Di-(*i*-propyl)amins (35)^[97]) wenig geeignet für weitere Umsetzungen, Mesitylphosphane wie **25** werden in **Kapitel 6** ausführlich behandelt.

Die Darstellung der Carbosilan-Ferrocenyl-Diphosphane **28a-e/29a-e** und damit die Anbindung der Moleküle **12**, **23**, **24**, **26** und **27** an die Carbosilan-Grundgerüste $\text{Me}_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Cl})_2$ respektive $\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Cl})_4$ durch Halogen-Metall-Austausch erfolgte in weitgehender Analogie zur Synthese der Carbosilan-Ferrocenylphosphane **3a-c/4a-c** (siehe **Abschnitt 2.2.3**), Unterschiede ergaben sich lediglich hinsichtlich der Wahl des Lösungsmittels (**Abb. 5.6** und **5.7**).

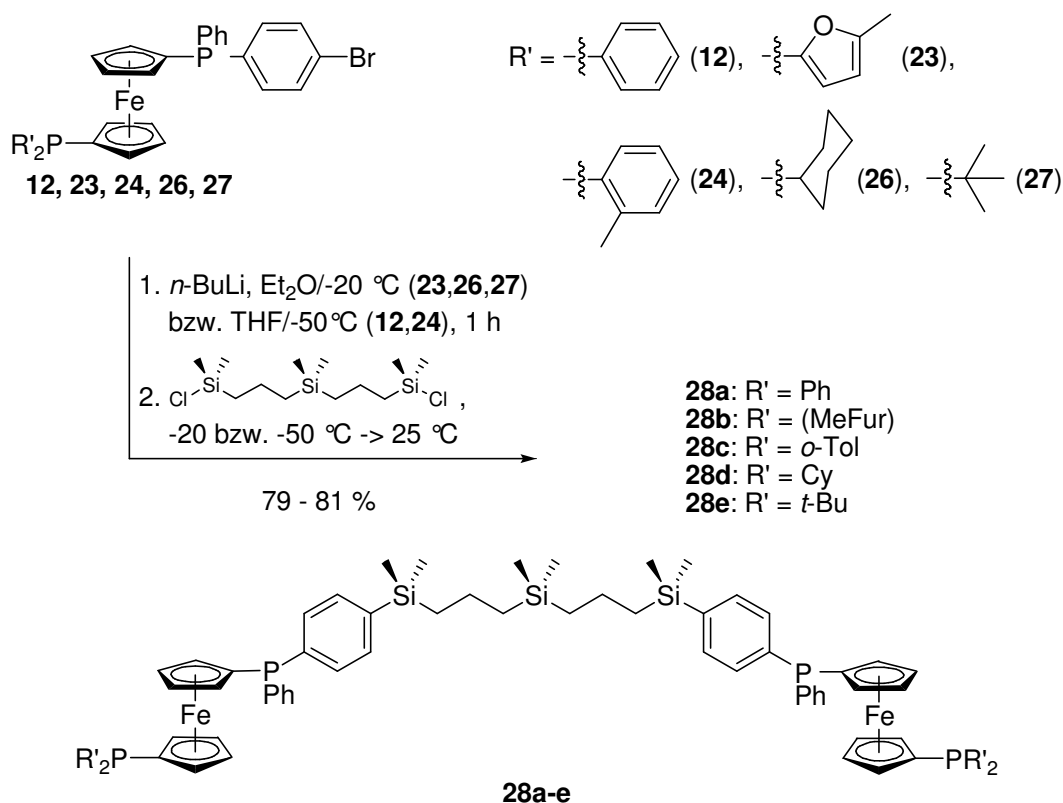


Abb. 5.6: Darstellung der zweifach-substituierten Ferrocenyl-Diphosphane **28a-e**.

So wurde der Halogen-Metall-Austausch im Fall der vergleichsweise schwer löslichen dppf-Derivate **12** und **24** in Tetrahydrofuran bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt, während **23**, **26** und **27** in Diethylether bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ metalliert werden konnten. Die Lösungen der Verbindungen **12**, **23**, **24**, **26** und **27** wurden hierzu zunächst abgekühlt und anschließend langsam mit einer stöchiometrischen Menge an n -Butyllithium versetzt. Nach einer Stunde Rühren in der Kälte erfolgte dann, ebenfalls bei -20 bzw. $-50\text{ }^\circ\text{C}$, die langsame Zugabe der entsprechenden Chlorsilane $\text{Me}_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Cl})_2$ (**28**) bzw. $\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Cl})_4$ (**29**).

Wie im bereits beschriebenen Fall der Carbosilan-Ferrocenylphosphane **3a-c/4a-c** wurden die Chlorsilane mit dem Ziel möglichst vollständiger Umsetzung im deutlichen (Stoffmengen-) Überschuss eingesetzt, die Verhältnisse entsprachen dabei stets den in **Abschnitt 2.2.3** aufgeführten (Verhältnis lithiierte Spezies zu Chlorsubstituent = 1.25:1, 2.5 respektive 5.0 Eq. me-

talliertes Diphosphan pro 1.0 Eq. $\text{Me}_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Cl})_2$ (**28**) bzw. $\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Cl})_4$ (**29**)).

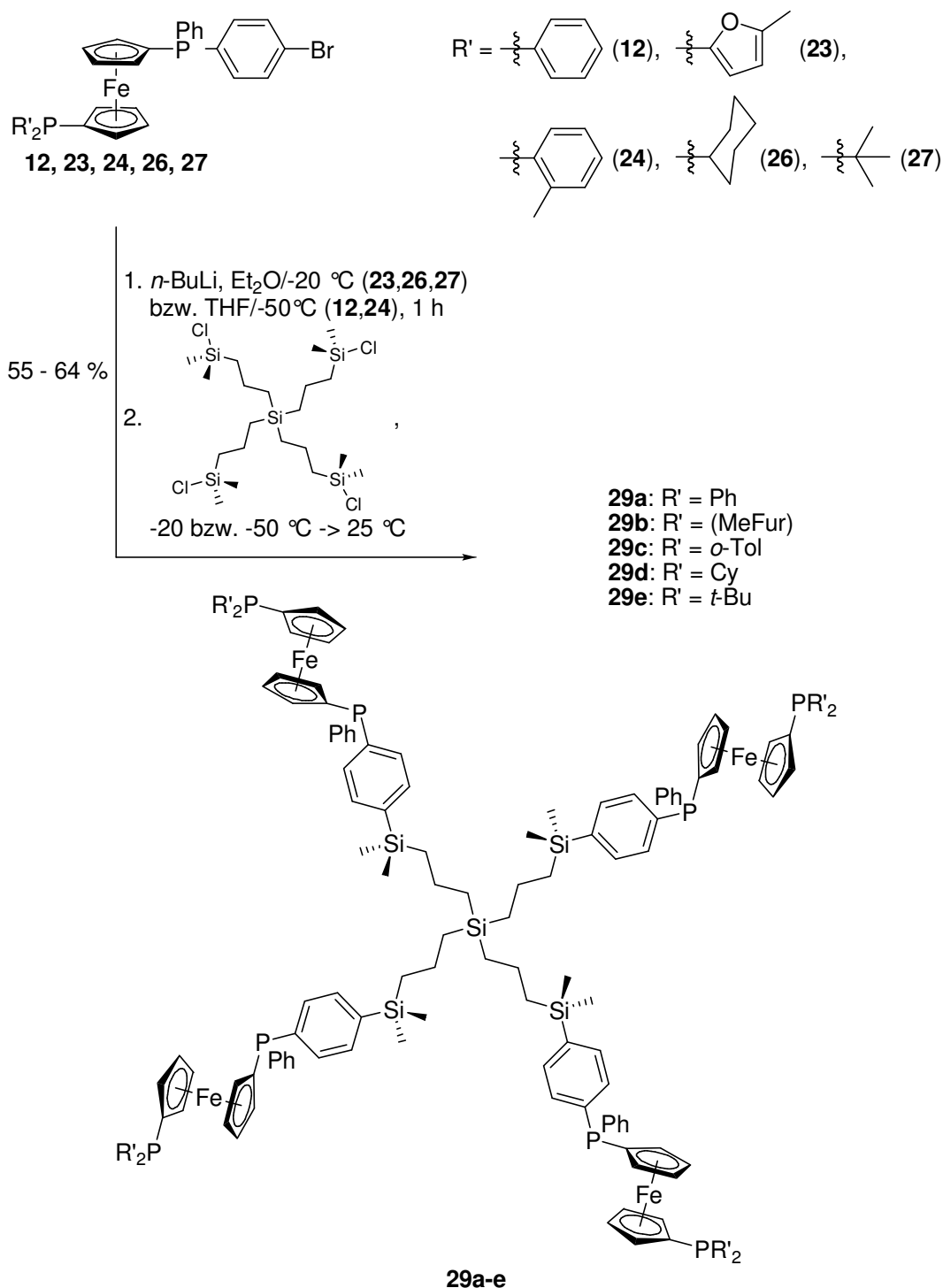


Abb. 5.7: Darstellung der vierfach-substituierten Ferrocenyl-Diphosphane **29a-e**.

Nach beendeter Zugabe der Chlorsilane wurde auf Raumtemperatur erwärmt und noch eine Stunde gerührt. Danach wurden die Reaktionsansätze mit Aluminiumoxid versetzt, alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt und die absorbierten Rohprodukte säulen-

chromatographisch an Aluminiumoxid gereinigt. Als Laufmittel kamen hierzu *n*-Hexan-Diethylether-Mischungen zum Einsatz.

In diesem Zusammenhang sei angemerkt, dass die *t*-Butylphosphane **28e/29e** stets unter striktem Luftausschluss zu chromatographieren sind, da sie eine vergleichsweise hohe Oxidationsempfindlichkeit aufweisen. Ebenso zeigen die Cyclohexylphosphane **28d/29d** zumindest eine gewisse Sensibilität gegenüber Luftsauerstoff, sodass diese einer möglichst zügigen Reinigung unterzogen werden sollten. Alle übrigen Verbindungen zeigen selbst in gelöster Form keine nennenswerten Empfindlichkeiten.

Unumgesetzte Diphosphane, die entsprechenden Hydrolyseprodukte sowie alle weiteren unpolaren Verunreinigungen wurden je nach Erfordernis mit *n*-Hexan-Diethylether-Mischungen unterschiedlicher Zusammensetzung entfernt. Während sich zum anschließenden Eluieren der Verbindungen **28a-e** *n*-Hexan:Diethylether im Verhältnis 1:1 als ausreichend erwiesen hatte, wurden die vierfach-substituierten Produkte **29a-e** mit reinem Diethylether eluiert.

Die gewünschten Carbosilan-Ferrocenylphosphane **28a-e/29a-e** konnten dadurch in allen Fällen analysenrein erhalten werden. Dabei fielen **28b**, **28d** und **28e** in Form sehr zäh viskoser, oranger bis roter Öle an, **28a**, **28 c** und **29a-e** wurden als niedrig schmelzende, gelbe/gelb-orange Feststoffe erhalten.

Die jeweils auf die Chlorsilane bezogenen Ausbeuten betrugen für **28a-e** gute 69 - 81 %, **29a-e** konnten in moderaten Ausbeuten zwischen 55 und 64 % zugänglich gemacht werden.

5.2.2 Darstellung der Palladium-Komplexe **30a-e/31a-e**

Die Darstellung der Carbosilan-Ferrocenyl-Diphosphan-PdCl₂-Komplexe **30a-e/31a-e** erfolgte durch Umsetzung der Carbosilane **28a-e/29a-e** mit einer auf die Diphosphan-Endgruppen bezogenen äquimolaren Stoffmenge an [(cod)PdCl₂] (**Abb. 5.8** und **5.9**).

Hierzu wurde der Palladium-Precursor und **28a-e/29a-e** in Dichlormethan gelöst und eine Stunde bei 25 °C gerührt. Die in allen Fällen klaren tiefroten Reaktionslösungen wurden anschließend im Ölpumpenvakuum zur Trockene eingeeengt, wodurch die noch mit Cyclooctadien verunreinigten Rohprodukte in öliger Form zurückblieben. Zur dessen möglichst quantitativer Abtrennung wurden **30a-e/31a-e** so lange mit kleinen Portionen an Diethylether gewaschen (üblicherweise drei bis sechs Mal, ggf. zusätzliche Behandlung im Ultraschallbad), bis der charakteristische Geruch des Cyclooctadiens nahezu vollständig verschwunden war. Die noch feuchten Produkte wurden dann über Nacht am Ölpumpenvakuum getrocknet.

Auf diese Weise gelang es in allen Fällen, die PdCl₂-Komplexe **30a-e/31a-e** frei von anhaftenden Lösungsmittelmolekülen analysenrein in Form oranger bis roter feinpulveriger Fest-

stoffe zu erhalten. Die erzielten Ausbeuten waren stets exzellent bis quantitativ (generell $\geq 95\%$).

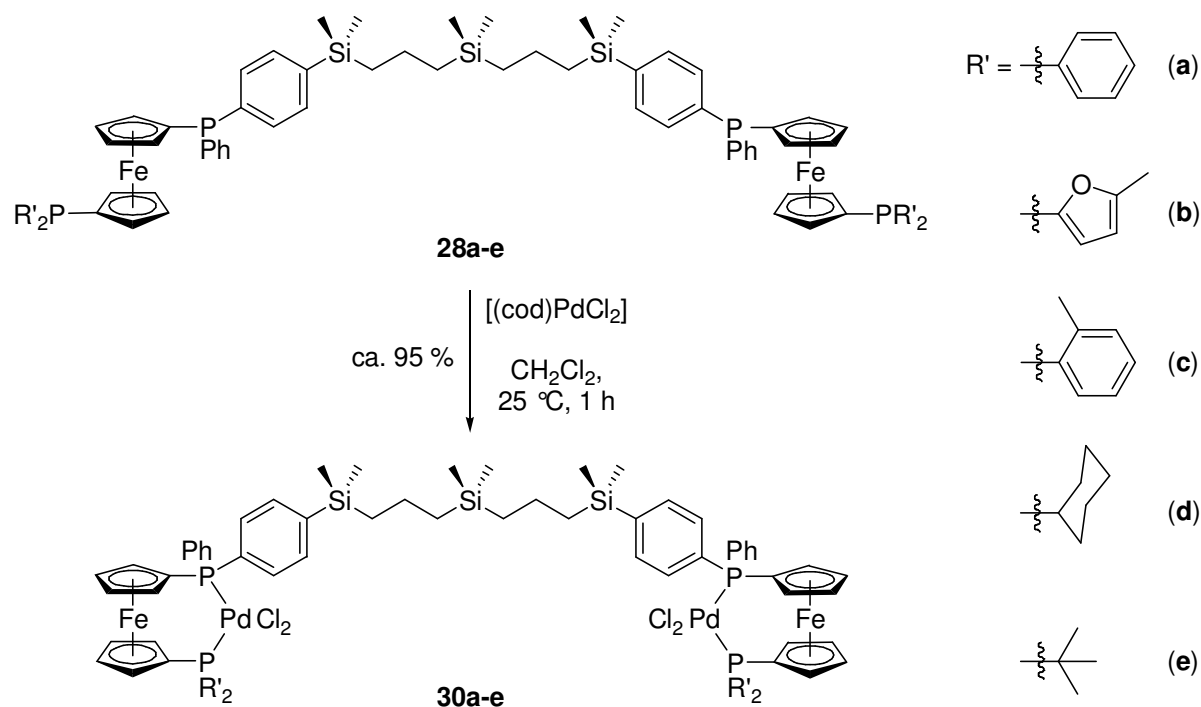


Abb. 5.8: Darstellung der Ferrocenyl-Diphosphane- PdCl_2 -Komplexe **30a-e**.

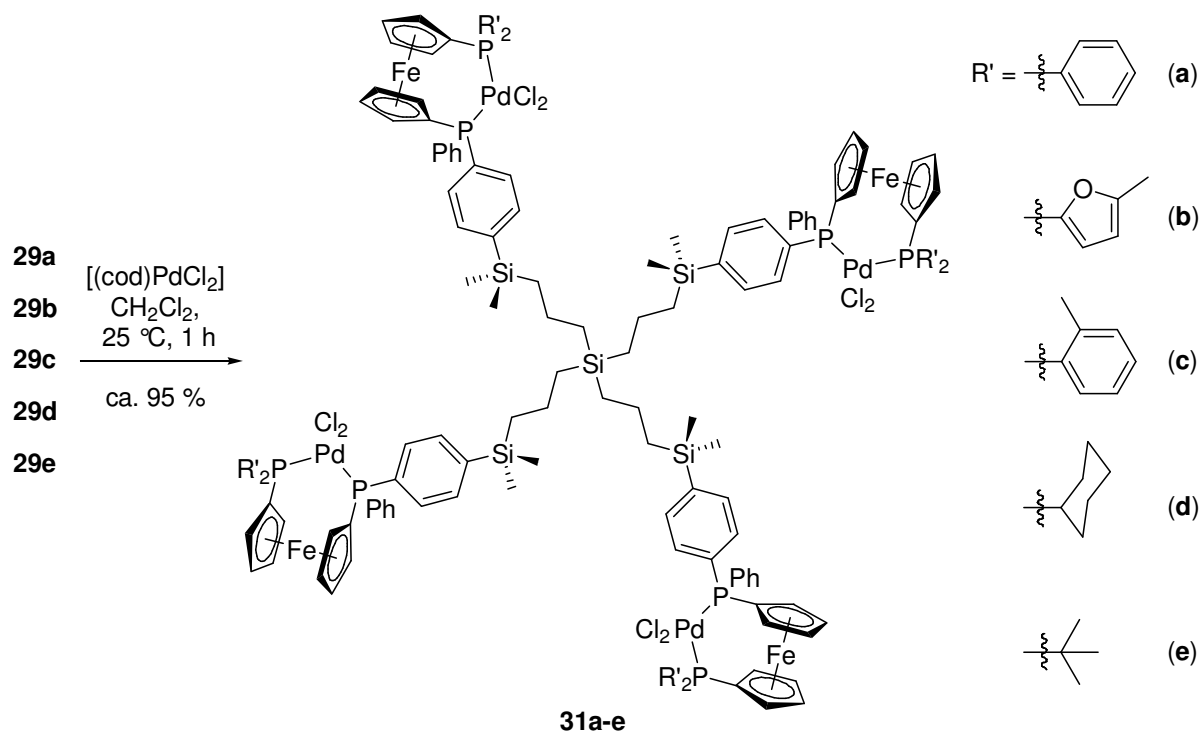


Abb. 5.9: Darstellung der Ferrocenyl-Diphosphane- PdCl_2 -Komplexe **31a-e**.

Die Carbosilan-Ferrocenyl-Diphosphan-Palladium-Komplexe **30a-e/31a-e** weisen in fester wie gelöster Form eine außerordentlich hohe Stabilität gegenüber Licht, Luftsauerstoff und

-feuchtigkeit auf. Als Feststoffe können sie auch in nicht abgeschlossenen Gefäßen bei 25 °C unbegrenzt gelagert werden. Diese bemerkenswerte Stabilität kann beispielsweise dazu genutzt werden, in den Produkten enthaltene Lösungsmittelsuren (Phosphan-PdCl₂-Komplexe weisen häufig die Tendenz auf, halogenierte Lösungsmittel wie Dichlormethan oder Chloroform einzuschließen)^[42,104] durch Trocknen im Trockenschrank bei Temperaturen ≤ 65 °C zu entfernen. Insbesondere hinsichtlich ihrer elementaranalytischen Charakterisierung erweist sich dieser Umstand als besonders vorteilhaft.

5.2.3 Darstellung der monomeren Palladium-Komplexe 32a-e

Um im Rahmen der durchzuführenden katalytischen Untersuchungen zur Heck-Reaktion Rückschlüsse auf den Einfluss der Carbosilan-Immobilisierung ziehen zu können, wurden neben den bereits beschriebenen Carbosilan-Ferrocenyl-Diphosphan-PdCl₂-Komplexen **30a-e/31a-e** zu Vergleichszwecken auch die jeweiligen monomeren Spezies **32a-e** dargestellt. Hierbei sei angemerkt, dass es sich bei **32a**,^[104] **32b**^[16a] und **32e**^[66] um bereits in der Literatur beschriebene Verbindungen handelt.

Der Einfachheit halber wurden die **32a-e** zugrunde liegenden Diphosphane mit Ausnahme von dppf, welches separat dargestellt wurde, ausgehend von den entsprechenden bromierten Diphosphanen **23**, **24**, **26** und **27** durch Halogen-Metall-Austausch mittels *n*-Butyllithium und anschließendem Protonieren der lithiierten Spezies mit Methanol zugänglich gemacht (Abb. 5.10).

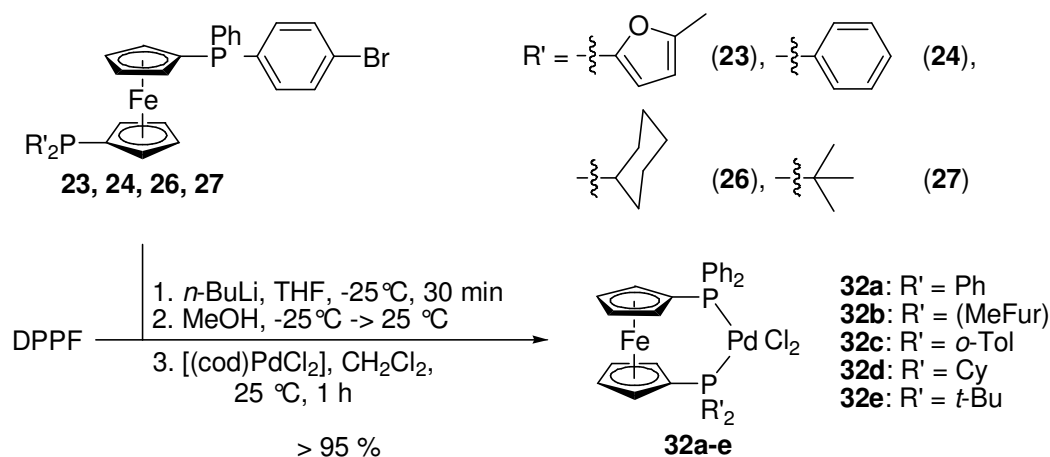


Abb. 5.10: Darstellung der Ferrocenyl-Diphosphane-PdCl₂-Komplexe **32a-e**.

Hierzu wurden **23**, **24**, **26** und **27** in Tetrahydrofuran gelöst, bei -25 °C mit 1.1 Eq. *n*-BuLi (bezogen auf den Bromsubstituenten) versetzt und 30 Minuten bei -25 °C gerührt. Die jeweilige lithiierte Spezies wurde dann durch tropfenweise Zugabe von Methanol protoniert.

Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile am Ölpumpenvakuum entfernt und die erhaltenen Rohprodukte durch eine zwei cm dicke Schicht ALOX filtriert. Ohne weitere Aufarbeitung oder Charakterisierung wurden diese dann wie in **Abschnitt 5.2.2** beschrieben mit einer äquimolaren Stoffmenge an [(cod)PdCl₂] zur Reaktion gebracht. Wie im Falle von **30a-e/31a-e** bestand auch bei **32a-e** die Reinigung lediglich darin, freies Cyclooctadien durch mehrfaches Waschen mit *n*-Pentan, *n*-Hexan oder Diethylether abzutrennen. Hierzu wurden die Rohprodukte jeweils mit ca. fünf mL des betreffenden Lösungsmittels versetzt, einige Minuten mit Ultraschall behandelt und anschließend die überstehende Lösung durch Dekantieren entfernt. Nachdem das Cyclooctadien vollständig abgetrennt war, wurden die Produkte **32a-e** über Nacht am Ölpumpenvakuum getrocknet.

Wie bereits für die PdCl₂-Komplexe **30a-e/31a-e** beschrieben, konnten **32a-e** auf diesem Wege analysenrein in Form oranger (**32b**), hellroter (**32d** und **e**) bzw. roter (**32a** und **c**) Feststoffe erhalten werden, die auf die jeweiligen bromierten Diphosphane (**32b-e**) bzw. auf dppf (**32a**) bezogene Ausbeute war in allen Fällen nahezu quantitativ ($\geq 95\%$).

5.3 Charakterisierung der neu dargestellten Verbindungen

Alle neu dargestellten Carbosilan-Ferrocenyl-Diphosphane **28a-e/29a-e**, die entsprechenden PdCl₂-Komplexe **30a-e/31a-e** sowie die „monomeren“, bislang nicht Literatur beschriebenen Diphosphan-PdCl₂-Verbindungen **32c** und **32d** wurden NMR- und IR-spektroskopisch sowie elementaranalytisch untersucht.

5.3.1 Charakterisierung der Carbosilan-Ferrocenyl-Diphosphane **28a-e/29a-e**

Wie im Fall der in **Kapitel 2** beschriebenen Carbosilan-Ferrocenylphosphane **3a-c/4a-c** kommt der NMR-spektroskopischen Charakterisierung auch bei den Carbosilan-Ferrocenyl-diphosphanen **28a-e/29a-e** eine besondere Bedeutung zu. So sind **28a-e/29a-e** aufgrund der Anwesenheit flexibler Carbosilan-Einheiten exzellent löslich, und mit ¹H, ¹³C, ²⁹Si und ³¹P enthalten die betreffenden Moleküle vier unterschiedliche Sorten NMR-aktiver Atomkerne.

Da die zum Aufbau aller Verbindungen verwendeten chiralen Ferrocenyl-Diphosphane **12**, **23**, **24**, **26** und **27** (siehe hierzu auch **Kapitel 4**) generell als racemische Mischungen der einzelnen Enantiomerenpaare eingesetzt wurden und die Darstellungsmethodik keine Stereodiskriminierung vorsieht, fallen **28a-e/29a-e** jeweils in Form unterschiedlicher Diastereomere an. Im Falle der zweifach-substituierten Carbosilane **28a-e** ergeben sich hierbei $2^2 = 4$ stereochemische Kombinationsmöglichkeiten (**Abb. 5.11**).

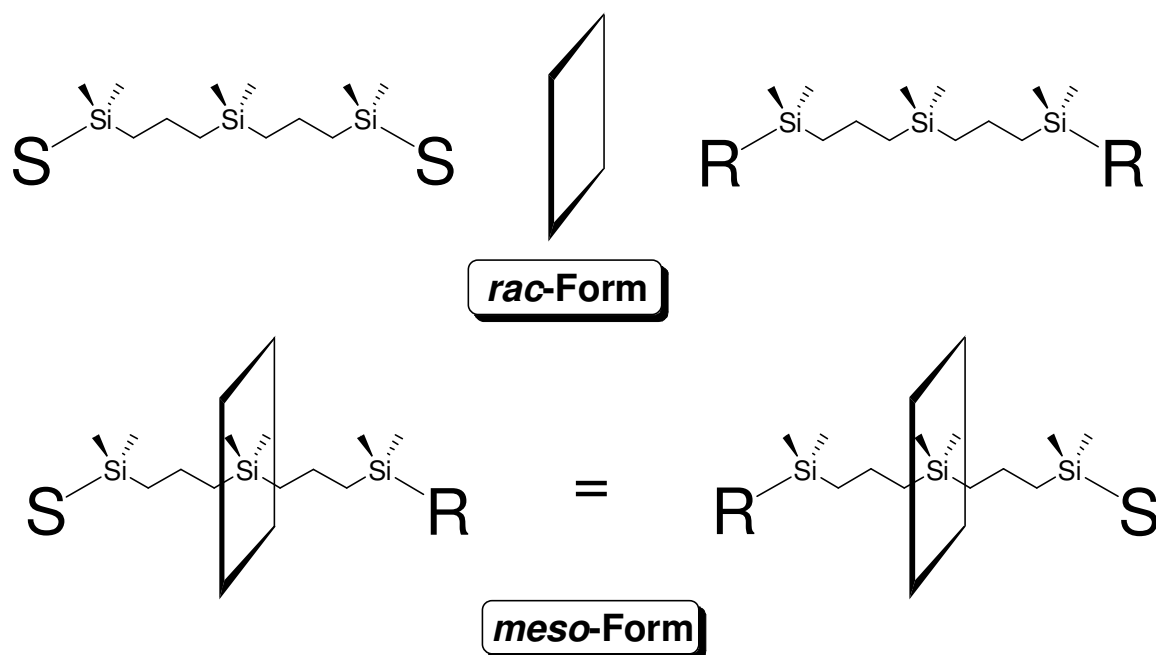


Abb. 5.11: Stereochemische Kombinationen der zweifach-substituierten Carbosilane **28a-e**.

Die unten abgebildeten Moleküle mit Stereozentren der Konfiguration S und R bzw. R und S sind achiral und ununterscheidbar (*meso*-Verbindungen). Dagegen sind SS und RR in der oberen Bildhälfte jeweils chiral, verhalten sich wie Bild und Spiegelbild und liegen als Racemat vor. Die *meso*- und als *rac*-Form bezeichnete Mischung der Enantiomere RR und SS sind zueinander diastereomer.

Für die vierfach-Phosphan-terminierten Verbindungen **29a-e** ergeben sich $2^4 = 16$ stereochemische Kombinationen. Hiervon entfallen jeweils sechs auf die (achiralen) *meso*-Verbindungen (RRSS, SSRR, RSSR, SRRS, RSRS, SRSR), welche aufgrund der tetraedrischen Geometrie um das zentrale Silicium-Atom stets ununterscheidbar sind. Eine der hierzu diastereomeren *rac*-Mischungen konstituiert sich aus den Enantiomeren RRRR und SSSS, die zweite aus den chiralen, untereinander jeweils identischen Spezies RSSS, SRSS, SSRS, SSSR bzw. SRRR, RSRR, RRSR, RRRS. Somit fallen die Moleküle **30a-e** in stets in Form dreier Diastereomere an.

Die beschriebenen stereochemischen Aspekte haben jedoch nur vergleichsweise geringen Einfluss auf das Aussehen der Spektren, welche von **28a-e/29a-e** im Rahmen der NMR-spektroskopischen Charakterisierung erhalten wurden. Dies gilt im Besonderen für die Anzahl der Signale in den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren. Hieraus lässt sich ableiten, dass aufgrund einer hinreichend großen räumlichen Entfernung der terminalen Diphosphan-Gruppen voneinander sowie einer hohen Flexibilität des Carbosilan-Grundgerüsts stereochemische Moleküleigenschaften nur untergeordnet zum Tragen kommen.

Darum unterscheiden sich die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Carbosilan-Ferrocenyl-Diphosphate **28a-e/29a-e** jeweils nur geringfügig von denen der bromierten Diphosphate **12**, **23**, **24**, **26** und **27**. Wie diese weisen sie stets zwei nicht aufgespaltene Resonanzsignale gleicher Intensität, welche mitunter einer leichten Signalverbreiterung unterliegen, auf. Die erhaltenen chemischen Verschiebungen sind in **Tabelle 5.1** zusammengefasst (Spalten 1 und 2) und denen der bromierten Diphosphate **12**, **23**, **24**, **26** und **27** (Spalten 3 und 4) gegenübergestellt.

Tabelle 5.1: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Verschiebungen der Ferrocenyl-Diphosphate **28a-e/29a-e** und **12**, **23**, **24**, **26** sowie **27** (101.25 MHz bzw. 202.53 MHz, CDCl_3).

Ver- bindung	$\delta(\text{PR}'_2)$ [ppm]	$\delta(\text{P}(\text{Ph})\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-Si})$ [ppm]	Ver- bindung	$\delta(\text{PR}'_2)$ [ppm]	$\delta(\text{P}(\text{Ph})\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-Br})$ [ppm]
28a/29a	-18.2 [#] /- 18.3 [#]	-18.4 [#] /-18.5 [#]	12	-17.4 [*]	-18.1 [*]
28b/29b	-66.1 [#] /- 65.1 [*]	-18.1 [#] /-17.2 [*]	23	-65.2 [*]	-17.8 [*]
28c/29c	-38.1 [#] /- 38.1 [#]	-18.2 [#] /-18.2 [#]	24	-37.0 [*]	-17.7 [*]
28d/29d	-8.8 [#] /-8.7 [#]	-18.5 [#] /-18.4 [#]	26	-7.5 [*]	-17.7 [*]
28e/29e	25.7 [#] /27.5 [*]	-18.3 [#] /-17.4 [*]	27	27.4 [*]	-17.9 [*]

#) 101.25 MHz (250 MHz-Spektrometer); *) 202.53 MHz (500 MHz-Spektrometer).

Der Erwartung entsprechend zeigen sich insbesondere die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Verschiebungen der mit unterschiedlichen organischen Resten substituierten 1'-Phosphaneinheiten ($\delta(\text{PR}'_2)$) nahezu unbeeinflusst von der Anbindung der bromierten Moleküle **12**, **23**, **24**, **26** und **27** an die (bi- bzw. tetrafunktionalen) Carbosilan-Grundgerüste. Da die Spektren an unterschiedlichen NMR-Geräten aufgenommen wurden, sind alle in diesem Zusammenhang auftretenden Abweichungen apparativer Natur. Hierdurch können auch im Vergleich mit den Signallagen strukturanaloger literaturbeschriebener Ferrocenylphosphate stets gute Übereinstimmungen erhalten werden.^[16,36,79-82]

Die chemischen Verschiebungen der silylierten PPh_2 -Einheiten von **28a-e/29a-e** ($\delta(\text{P}(\text{Ph})\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-Si})$) weisen gegenüber denen der korrespondierenden bromierten Spezies ($\delta(\text{P}(\text{Ph})\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-Br})$) ebenfalls nur geringfügige Abweichungen auf. Auch dabei gilt es zu berücksichtigen, dass die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Messungen an verschiedenen Spektrometern erfolgten. Vergleicht man die jeweiligen ^{31}P -NMR-Verschiebungen von **29a** untereinander ($\delta =$

-17.4, -17.2 ppm (202.53 MHz) vs. $\delta = -18.5, -18.3$ ppm (101.25 MHz, jeweils CDCl_3)), so ist ersichtlich, dass am 250 MHz-Spektrometer stets Werte erhalten wurden, welche in der Größenordnung eines ppms kleiner ausfallen als diejenigen am 500 MHz-Gerät.

Der Austausch eines Brom- gegen einen Trialkylsilyl-Substituenten bewirkt somit stets nur eine geringe, wenig charakteristische Verschiebung der von den funktionalisierten PPh_2 -Gruppen erzeugten Resonanzsignale zu tiefem Feld (vgl.: $\delta(\text{P(Ph)C}_6\text{H}_4\text{-4-Br, 24}) = -17.7$ ppm, $\delta(\text{P(Ph)C}_6\text{H}_4\text{-4-Si, 29c}) = -17.2$ ppm (jeweils 202.53 MHz, CDCl_3), **Abb. 5.12**).

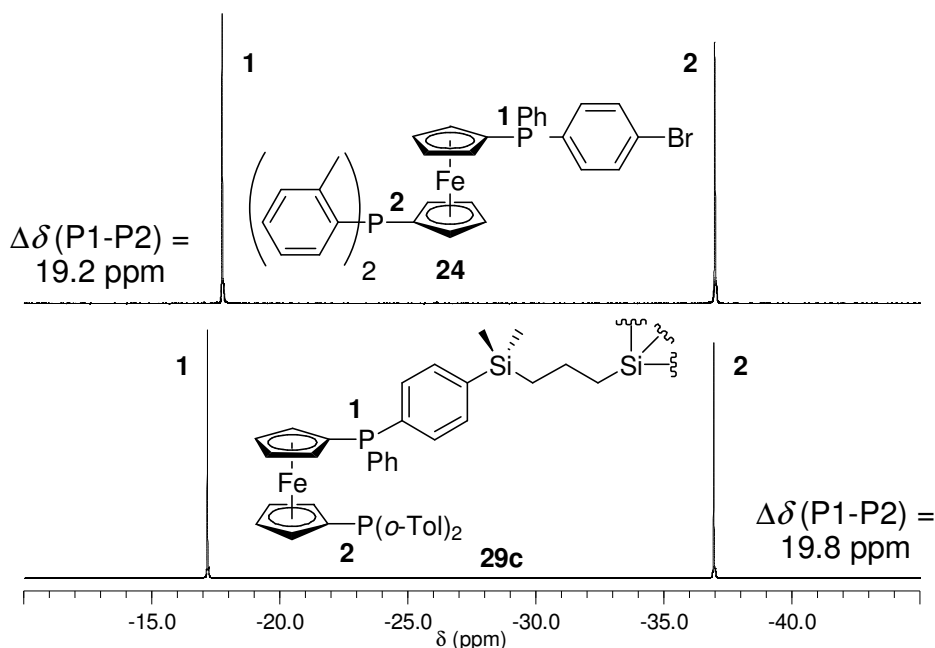


Abb. 5.12: Vergleich der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren des bromierten *o*-Tolylphosphans **24** (oben) mit dem des Carbosilan-*o*-Tolylphosphans **29c** (unten) (202.53 MHz, CDCl_3).

Damit ist ersichtlich, dass die erfolgte Silylierung der bromierten Diphosphane **12, 23, 24, 26** und **27** und damit das Vorliegen der Carbosilan-Ferrocenyl-Diphosphane **28a-e/29a-e** auf der alleinigen Grundlage der entsprechenden $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren nicht abschließend und eindeutig geklärt werden kann.

Wesentlich weiter gehende Aussagen erlauben in dieser Hinsicht die $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **28a-e/29a-e**. Erwartungsgemäß liefern diese stets zwei Signale, welche im Fall der zweifach-substituierten Carbosilan-Ferrocenyl-Diphosphane **28a-e** in einem Intensitätsverhältnis von 2:1 erscheinen, während für die tetrasubstituierten Spezies **29a-e** ein Verhältnis der Signalintensitäten von annähernd 4:1 beobachtet wird. Wie im Fall der Verbindungen **3a-c/4a-c** lassen sich auch hier die zu tiefem Feld verschobenen Signale den zentralen Si-Atomen zuordnen, die intensitätsstärkeren Signale bei höherem Feld stammen stets von den terminalen Si-Zentren (**Abb. 5.13**).

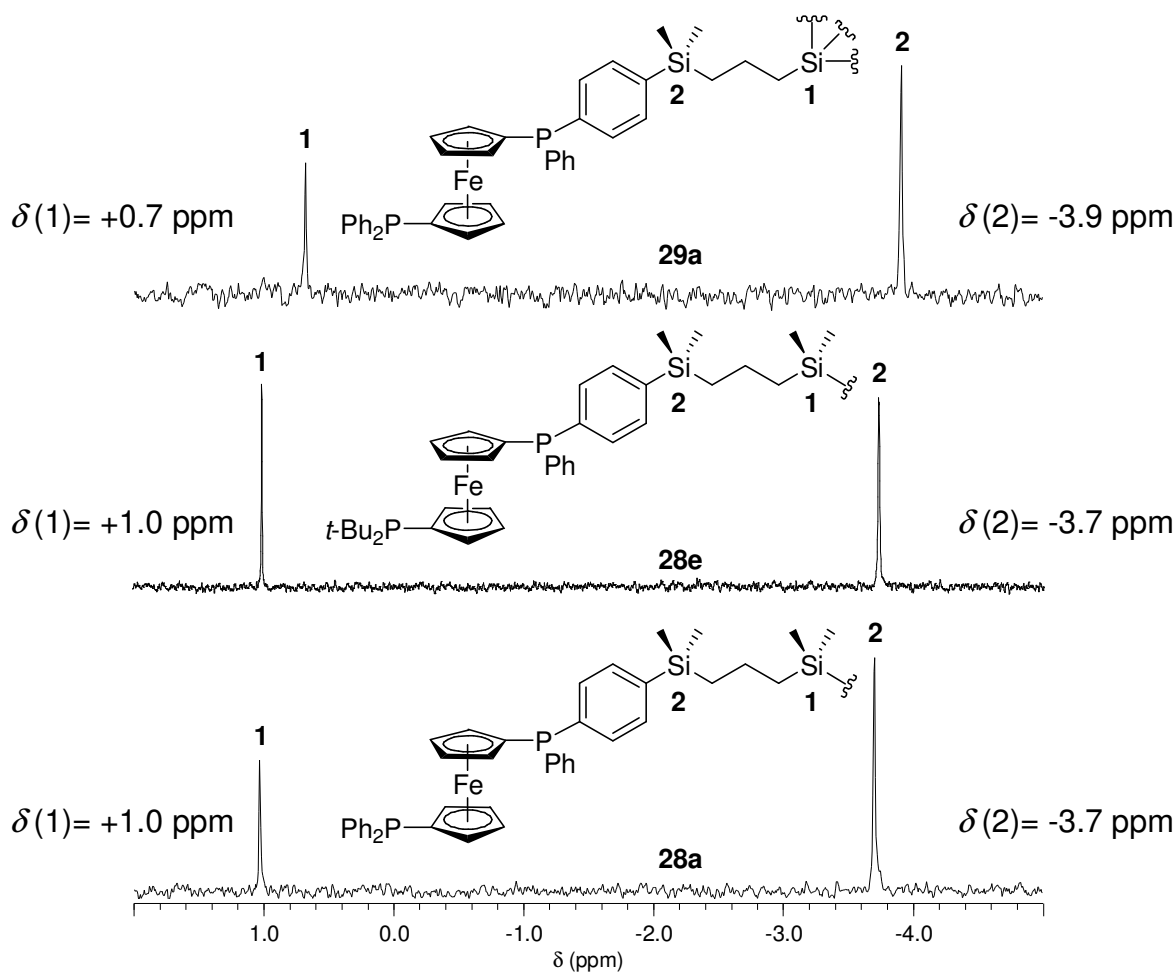


Abb. 5.13: Vergleich der $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **28a** und **28e** (jeweils zweifach substituiert) mit dem von tetrasubstituiertem **29a** (oben) (99.39 MHz, CDCl_3).

Die beobachteten chemischen Verschiebungen ($\delta_{\text{Si, intern}} = +1.0 - +1.1$ (**28a-e**) bzw. $+0.7$ ppm (**29a-e**), $\delta_{\text{Si, terminal}} = -3.7$ (**28a-e**) bzw. -3.9 ppm (**29a-e**)) weisen eine vollständige Unabhängigkeit von der Natur des vorhandenen Diphosphans auf, und auch der Einfluss des Substitutionsgrads der Carbosilane ist in dieser Hinsicht vergleichsweise gering.

Während die für die jeweils internen Silicium-Atome erhaltenen Signallagen nahezu exakt mit denen der Carbosilan-Ferrocenylphosphate **3a-c/4a-c** übereinstimmen, weisen die Signale der Phenyl- (**28a-e/29a-e**) gegenüber den Ferrocenyl-substituierten Si-Zentren (**3a-c/4a-c**) eine Verschiebung um ca. 1 ppm zu tieferem Feld auf ($\delta(-\text{CH}_2\text{SiMe}_2-\text{C}_5\text{H}_4) = -3.0$ ppm). Insgesamt korrelieren alle erhaltenen Signallagen gut mit denen vergleichbarer literaturbeschriebener Verbindungen.^[12]

Die ^1H -NMR-Spektren der Carbosilan-Ferrocenyl-Diphosphate **28a-e/29a-e** erweisen sich gegenüber denen der jeweils zugrunde liegenden bromierten Diphosphate **12**, **23**, **24**, **26** bzw. **27** generell als weniger aussagekräftig.

Dies kann zum einen auf die noch deutlicher ausgeprägten Signalüberschneidungen und -isochronien insbesondere in den Ferrocen- und Phenyl-Bereichen der Spektren zurückgeführt werden. Zudem kommt es sehr häufig zu verbreiterten Resonanzsignalen, wodurch Feinstrukturen in der Regel nicht mehr als solche erkannt werden können. Da es im Falle des Auftretens von Linienaufspaltungen jedoch nicht möglich erschien, zuverlässig und eindeutig zwischen Kopplungsphänomenen und unterschiedlichen Resonanzsignalen zu differenzieren (hierbei gilt es zu berücksichtigen, dass **28a-e/29a-e** generell als Mischung verschiedener diastereomerer Formen anfallen), konnten aus den entsprechenden ^1H -NMR-Spektren weit weniger Detailinformationen gewonnen werden als etwa bei den jeweils lediglich enantiomeren Verbindungen **12** - **27**. Die Zuordnung der auftretenden Signale zu ihren erzeugenden Atomen/Atomgruppen wurde in allen Fällen, in denen dies geboten schien, durch Anwendung unterschiedlicher ein- und zweidimensionaler homo- und heteronuclearer NMR-Techniken abgesichert.

Allen ^1H -NMR-Spektren der Carbosilan-Ferrocenyl-Diphosphane **28a-e/29a-e** gemein ist die Anwesenheit eines charakteristisch zu tiefem Feld verschobenen Signalsatzes für das (jeweilige) Carbosilan-Grundgerüst. Dieser umfasst das für Propyleneinheiten des Typs $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}'$ typische, aus drei Multipletts mit chemischen Verschiebungen um $\delta = 0.5$, 0.8 und 1.4 ppm bestehende Signalmuster sowie ein (**29a-e**) bzw. zwei (**28a-e**) scharfe Singuletts für die Silicium-gebundenen Methylgruppen. Letztere werden im Fall der disubstituierten Verbindungen **28a-e** im Intensitätsverhältnis 6:12 (zwei interne, vier terminale Methylgruppen) beobachtet (**Abb. 5.14**).

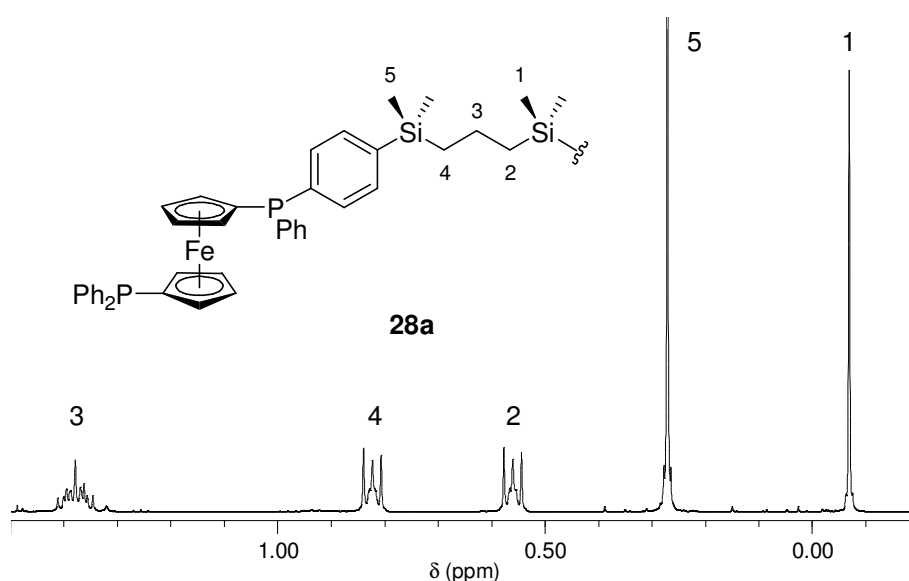


Abb. 5.14: Signalsatz des Carbosilan-Grundgerüsts im ^1H -NMR-Spektrum des disubstituierten Phenylphosphans **28a** (202.53 MHz, CDCl_3).

Mit Ausnahme der Signale für die Si-Methylgruppen unterscheiden sich die Signalsätze zwei- bzw. vierfach verzweigter Carbosilan-Grundgerüste dabei nur unwesentlich voneinander, und auch hinsichtlich des angebundenen Diphosphans waren keine nennenswerten Veränderungen ersichtlich. Dies ist umso mehr verständlich, als **28a-e** einerseits sowie **29a-e** andererseits jeweils über vergleichsweise weit reichende strukturelle Gemeinsamkeiten verfügen.

Über die von den Carbosilan-Einheiten erzeugten Resonanzsignale hinaus weisen die ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen **28a-e/29a-e** gegenüber denen der entsprechenden bromierten Diphosphate **12**, **23**, **24**, **26** bzw. **27** kaum charakteristische Merkmale auf. So lassen etwa Art und Lage der Signale der organischen Resten R' an den $1'$ -Phosphaneinheiten PR'_2 keine einheitlichen Tendenzen erkennen. Die Signallagen der von den substituierten PPh_2 -Einheiten erzeugten Resonanzsignale erfahren dagegen in allen Fällen geringfügige systematische Veränderungen (Abb. 5.15).

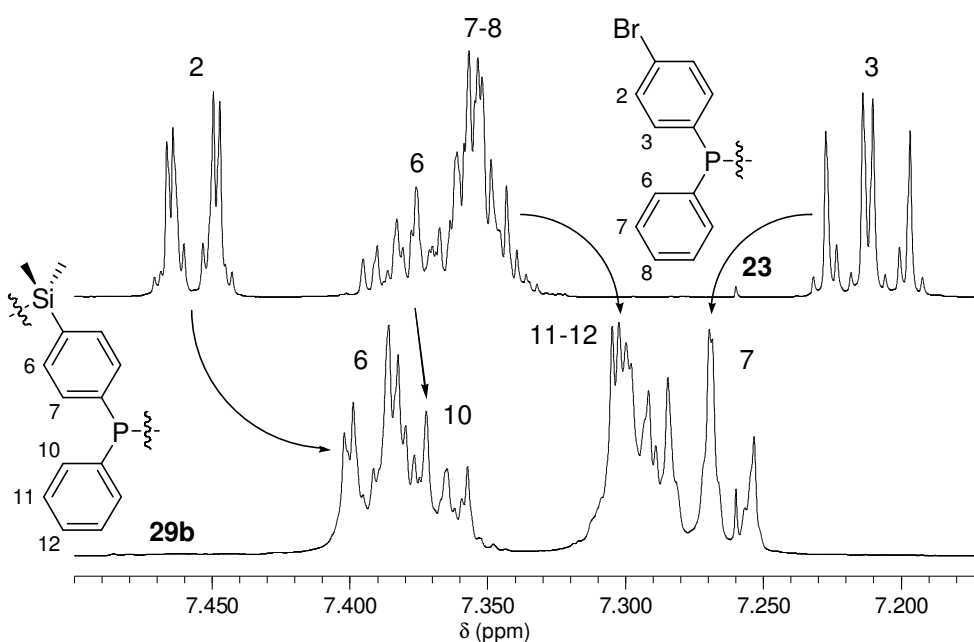


Abb. 5.15: Phenylbereich der ^1H -NMR-Spektren des bromierten (**23**, oben) sowie des tetra-substituierten, silylierten Methylfurylphosphans (**29b**, unten) (500.3 MHz, CDCl_3).

Wie in **Abb. 5.15** am Beispiel der Methylfurylphosphane **23** („monomer“, bromiert) und **29b** („tetramer“, silyliert) veranschaulicht, führen diese (ausgehend von **23** werden die Signale für H-2 und H-7, H-8 zu hohem, das für H-3 zu tiefem Feld verschoben) jedoch generell zu beträchtlichen Signalüberschneidungen, welche in Verbindung mit der insgesamt geringeren Auflösung etwa eine detaillierte Interpretation des von den Protonen der *p*-disubstituierten Phenyleneinheit hervorgerufenen AA'BB'-Signalmusters stark erschweren bzw. unmöglich machen. Dies gilt in gleichem Maße für die Ferrocen-Bereiche der ^1H -NMR-Spektren von

28a-e/29a-e, Charakteristika hinsichtlich der Signallagen werden nicht beobachtet (Abb. 5.16).

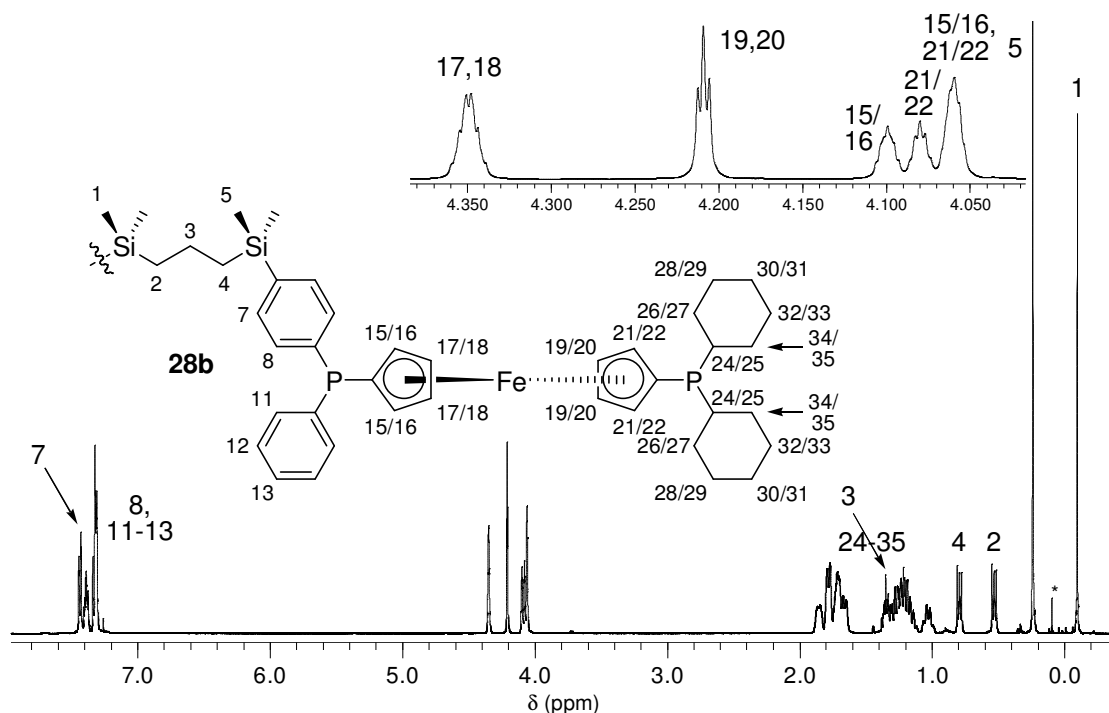


Abb. 5.16: ^1H -NMR-Spektrum des Carbosilan-Cyclohexyldiphosphans **28a** (500.3 MHz, CDCl_3), *) Schliff fett.

Besonders zuverlässige Aussagen im Hinblick auf eine erfolgte Anbindung der bromierten Diphosphane **12**, **23**, **24**, **26** und **27** an die di- (**28a-e**) bzw. tetrasubstituierten (**29a-e**) Carbosilan-Strukturmodule sind dagegen auf Grundlage der entsprechenden $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren möglich. Wie die korrespondierenden ^1H -NMR-Spektren liefern diese stets einen zu hohem Feld verschobenen Signalsatz für die jeweiligen aliphatischen Carbosilan-Grundgerüste. Im Falle von **28a-e** konstituiert sich dieser aus den drei Signalen der $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}'$ -Einheiten zwischen 18 und 21 ppm sowie den beiden Singulett für die chemisch nicht äquivalenten Si-Methylgruppen. Das Resonanzsignal der terminalen CH_3 -Reste erscheint gegenüber dem der internen dabei lediglich geringfügig zu tiefem Feld verschoben (z. B. **28c**: $\delta(\text{SiCH}_3, \text{intern}) = -3.0$ ppm, $\delta(\text{SiCH}_3, \text{terminal}) = -2.8$ ppm), Verwechslungen sind aufgrund der unterschiedlichen Intensitäten jedoch nicht gegeben.

Die Si-Methylreste der tetrasubstituierten Verbindungen **29a-e** erzeugen stets zwei Signale in sehr geringem gegenseitigem Abstand (2 - 3 Hz), welche bei nicht hinreichender spektraler Auflösung auch in Form eines verbreiterten Singuletts in Erscheinung treten. Ursächlich für diese Signalverdopplung sind vermutlich stereochemische Gründe. Die erhaltenen chemischen Verschiebungen erweisen sich als unabhängig vom jeweils angeordneten Diphosphan

und entsprechen in allen Fällen den Werten, die für die terminalen SiCH_3 -Gruppen von **28a-e** erhalten wurden ($\delta = -2.7 - -2.8$ ppm). Die Signallagen der $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}'$ -Einheiten von **29a-e** erscheinen ebenfalls unbeeinflusst durch die Variation der 1'-Phosphanreste, unterscheiden sich aber von denen der analogen Einheiten in **28a-e**. Im exemplarisch betrachteten Fall der *t*-Butylphosphate **28e** und **29e** ergibt sich somit folgende, allgemein gültige Reihenfolge:

	$\text{CH}_{2,\text{intern}}$	$\text{CH}_{2,\text{Mitte}}$	$\text{CH}_{2,\text{terminal}}$
28e	20.1 ppm	18.5 ppm	20.4 ppm
29e	17.6 ppm	18.7 ppm	20.6 ppm

Wie bereits für die Carbosilan-Ferrocenylphosphate **3a-c/4a-c** beschrieben (siehe **Kapitel 2**), bewirkt die Substitution der internen Si-Methylgruppen von **28e** gegen funktionalisierte Si-Propyleneinheiten in **29e** eine Verschiebung von $\delta(\text{CH}_{2,\text{intern}})$ um 2.5 ppm zu hohem Feld. Alle übrigen Signallagen zeigen sich dagegen weitestgehend unverändert, die Übereinstimmungen gegenüber **3a-c/4a-c** sind stets gut.

Neben den Carbosilan-Strukturmotiven in den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **28a-e/29a-e** können insbesondere deren aromatischen Bereiche zum eindeutigen Nachweis der Molekül-Identitäten herangezogen werden. Dies lässt sich anhand derjenigen Verbindungen, welche wie das tetrasubstituierte Cyclohexyl-Derivat **29d** über keine zusätzlichen aromatischen Gruppen verfügen, besonders anschaulich verdeutlichen (**Abb. 5.17**).

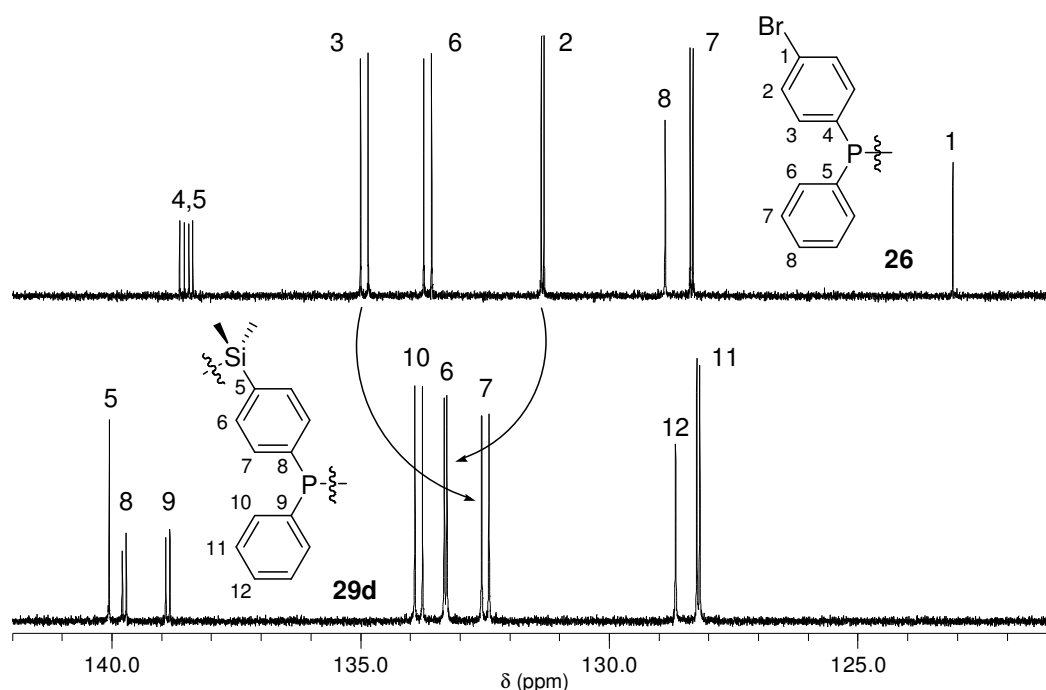


Abb. 5.17: Vergleich der Phenylbereiche in den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren des bromierten **26** (oben) und des „tetrameren“ silylierten **29d** (unten) (jeweils 125.81 MHz, CDCl_3).

So fehlt stets der für die Brom-substituierten Phenylene der Verbindungen **12**, **23**, **24**, **26** und **27** typische Signalsatz einschließlich des charakteristisch zu hohem Feld verschobenen, vom jeweiligen *ipso*-Halogen-Kohlenstoff erzeugten Resonanzsignals ($\delta(\mathbf{26}) = 123.1$ ppm). Anstelle dessen zeigen die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren aller Carbosilan-Ferrocenyl-Diphosphane **28a-e/29a-e** ein signifikant Tieffeld-verschobenes Signal, welches dem jeweiligen aromatischen *ipso*-Si-Kohlenstoffatom zuzuordnen ist ($\delta(\mathbf{29d}) = 140.1$ ppm). Während die Signale, die dem jeweiligen Phenylrest zugerechnet werden können, hinsichtlich ihrer chemischen Verschiebungen im Wesentlichen unverändert bleiben, weisen die Signallagen der *p*-disubstituierten Phenyleneinheit von **29d** gegenüber der im Falle von **26** deutliche Veränderungen auf. Ein entsprechender Überblick kann anhand von **Tabelle 5.2** erhalten werden.

Tabelle 5.2: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Verschiebungen der *para*-disubstituierten Phenyleneinheiten am Beispiel von **26** und **29d** (125.81 MHz, CDCl_3).

Substituent (Verbindung)	δC_i [ppm]	δC_o [ppm]	δC_m [ppm]	δC_p [ppm]
-Br (26)	123.1	131.3	134.9	138.4/138.6 ^{*)}
-Si(Me ₂)CH ₂ CH ₂ CH ₂ Si' (29d)	140.1	133.3	132.5	139.8

*) keine eindeutige Zuordnung möglich.

Die für die silylierten, *para*-disubstituierten Phenyleneinheiten von **29d** beobachteten Signallagen können als ausgesprochen typisch für alle entsprechenden Verbindungen **28a-e/29a-e** gelten, über Mess- und Kalibrationstoleranzen hinausgehende Abweichungen wurden in keinem Fall erhalten.

Auch in den vorliegenden Fällen lassen sich die getroffenen Signalzuordnungen anhand einer Inkrementberechnung auf ihre Konsistenz hin überprüfen. Die Berechnung der Signallagen erfolgte wie in **Kapitel 4** beschrieben, verwendet wurden dabei der Einfachheit halber die ^{13}C -Inkrementwerte der Trimethylsilyl-Gruppe.^[87d] Alle betreffenden Zahlenwerte sind in **Tabelle 5.3** zusammengefasst.

Anhand von **Tabelle 5.3** ist ersichtlich, dass alle für die silylierten, *para*-disubstituierten Phenyleneinheiten von **29d** experimentell erhaltenen ^{13}C -Signallagen sehr gut mit den entsprechenden berechneten (d. h. zu erwartenden) chemischen Verschiebungen übereinstimmen. Dieses Ergebnis, welches in gleichem Maße auch auf die übrigen Carbosilan-Ferrocenyl-diphosphane **28a-e/29a-e** übertragbar ist, bestätigt die erfolgreiche Silylierung der bromierten Verbindungen **12**, **23**, **24**, **26** bzw. **27** und kann demzufolge als Strukturbeweis gelten.

Tabelle 5.3: Verwendete ^{13}C -Inkrementwerte sowie berechnete und experimentell für **29d** bestimmte Signallagen der silylierten, *para*-disubstituierten Phenyleneinheiten.^[87d]

Inkrement	-FcP(Ph) ^{*)}	-SiMe ₃	Signallage	berechnet	gefunden (29d)
I _i [ppm]	10.5	11.7	$\delta\text{C}_{i,\text{Si}}$	140.3	140.1
I _o [ppm]	5.0	5.9	$\delta\text{C}_{o,\text{Si}}$	134.1	133.3
I _m [ppm]	-0.3	-0.7	$\delta\text{C}_{m,\text{Si}}$	132.8	132.5
I _p [ppm]	0.1	0.3	$\delta\text{C}_{p,\text{Si}}$	139.3	139.8

*) Die Inkremente für das FcP(Ph)-Fragment wurden aus den Daten für dppf abgeleitet.

Unter Berücksichtigung der jeweiligen Phosphor-Kohlenstoff-Kopplungskonstanten kann zudem auf eine korrekt erfolgte Signalzuordnung geschlossen werden.

Im Gegensatz zu den Signalen der substituierten PPh₂-Einheit weisen weder die Ferrocenbereiche noch die von den organischen Resten R' der 1'-Phosphangruppen hervorgerufenen Resonanzsignale in den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Verbindungen **28a-e/29a-e** markante Veränderungen gegenüber denen der Ausgangsverbindungen auf, Signallagen, -formen und -aufspaltungen sind weitestgehend identisch (**Abb. 5.18**).

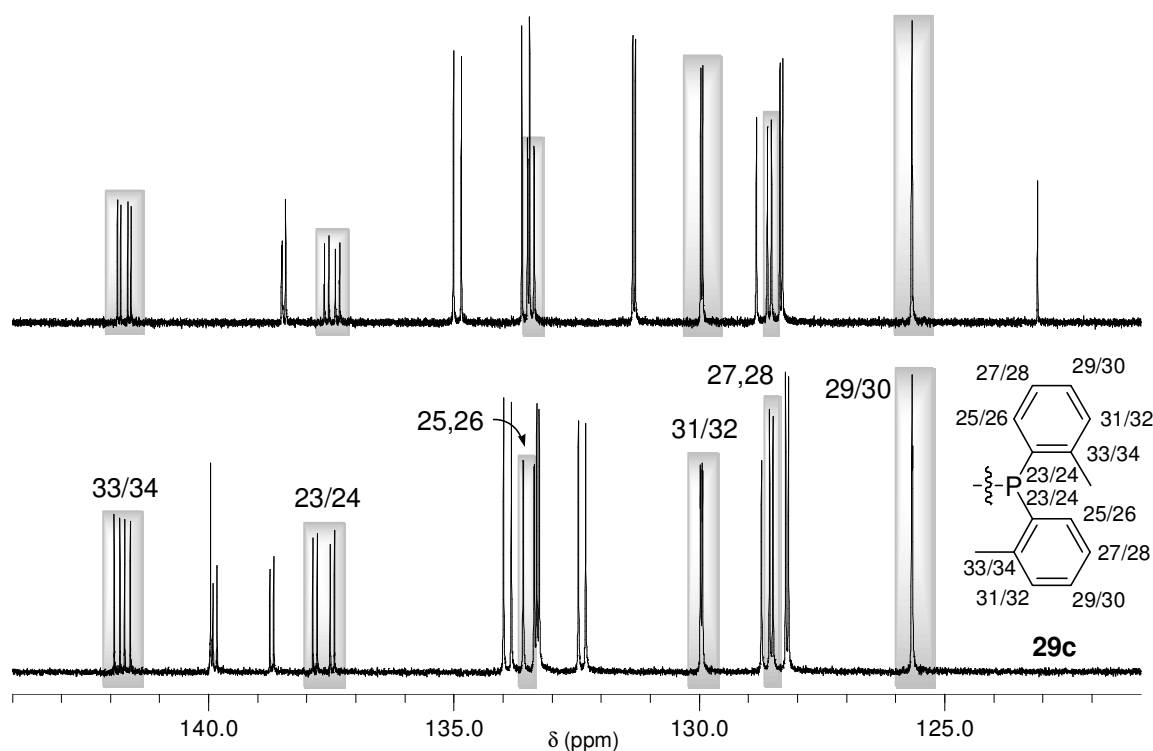


Abb. 5.18: Vergleich der Phenylbereiche in den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **25** (oben) und **29c** (unten) (jeweils 125.81 MHz, CDCl₃). Die *o*-Tolyl-Signale sind hinterlegt.

Diese Aussagen gelten ebenso in Bezug auf den Verzweigungsgrad der Moleküle **28a-e/29a-e**. Mit Ausnahme der bereits beschriebenen, von den Carbosilan-Grundgerüsten hervorgerufenen Signalsätze lassen die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der zweifach-substituierten Verbindungen **28** gegenüber denen der jeweils entsprechenden „Tetramere“ **29** keine nennenswerten Veränderungen erkennen, sie sind nahezu deckungsgleich.

5.3.2 Charakterisierung der Ferrocenyl-Diphosphan-PdCl₂-Komplexe **30a-e/31a-e**

5.3.2.1 Elementaranalytische Charakterisierung

Obwohl auf dem Wege der elementaranalytischen Charakterisierung der Carbosilan-Ferrocenyldiphosphan-PdCl₂-Komplexe **30a-e/31a-e** nicht zwischen den jeweiligen zwei- und vierfach-substituierten Verbindungen differenziert werden kann, erweisen sich entsprechende Untersuchungen zur Bestimmung von Identität, Reinheit und vorhandenen Anteilen an Lösungsmitteln als unverzichtbar. So konnten von allen entsprechenden Verbindungen authentische Elementaranalysen erhalten werden, die C- und H-Gehalte lagen stets innerhalb der zulässigen Toleranzen ($\Delta_{\text{C,H}} \leq 0.4 \%$).^[105]

Die Ergebnisse erschienen in mancher Hinsicht überraschend, enthalten doch alle Verbindungen neben Kohlenstoff sowohl Phosphor wie auch Silicium und Palladium. Dies ermöglicht prinzipiell die Bildung vielfältiger Carbide, Silicide und Phosphide im Zuge der Verbrennung (siehe hierzu etwa die Ausführungen von Baumgartner zur elementaranalytischen Untersuchung von (Ethinylferrocenyl)phenylphosphan-PdCl₂-Komplexen)^[106] und damit eine Verfälschung insbesondere der bestimmbaren Kohlenstoff-Anteile.

Zudem werden Ferrocenyl-Diphosphan-PdCl₂-Komplexe aufgrund deren Tendenz, halogenierte Lösungsmittel (Dichlormethan, Chloroform) einzuschließen, üblicherweise^[36,42,104] in Benzol als Lösungsmittel dargestellt. Diese Taktik konnte im vorliegenden Fall aufgrund der unzureichenden Löslichkeit der Komplexe **30a-e/31a-e** in Benzol jedoch nicht adaptiert werden, die Verwendung von Dichlormethan war unabdingbar. Reste hiervon ließen sich durch Waschen der erhaltenen Produkte mit Diethylether und anschließendem Trocknen im Trockenschrank in allen Fällen vollständig beseitigen.

Der trotz der vergleichsweise hohen molaren Massen von **30a-e/31a-e** beträchtliche Einfluss, welchen bereits ein Stoffmengenäquivalent Dichlormethan insbesondere auf die errechneten Kohlenstoff-Gehalte ausübt, ist in **Tabelle 5.4** exemplarisch für die Verbindung **30a** gezeigt.

Tabelle 5.4: Errechnete C- und H-Anteile der reinen sowie der durch ein Äquivalent Dichlormethan "verunreinigten" Verbindung **30a**

Summenformel	Anteil C [%]	Anteil H [%]
$C_{76}H_{84}Fe_2P_4Si_3O_4Pd_2Cl_4$	52.58	4.88
$C_{76}H_{84}Fe_2P_4Si_3O_4Pd_2Cl_4 + CH_2Cl_2$	50.79	4.79

So führt die Anwesenheit von 1 Eq. CH_2Cl_2 zu einer Abweichung des Kohlenstoff-Gehalts um nahezu 2 %! Eine vollständige Entfernung halogenierter Lösungsmittel aus den Produkten war somit in allen Fällen unbedingte Voraussetzung.

5.3.2.2 NMR-spektroskopische Charakterisierung

Für den Fall, dass die $PdCl_2$ -Komplexe **30a-e/31a-e** auf der Grundlage analysenreiner Carbosilan-Ferrocenyl-Diphosphane **28a-e/29a-e** dargestellt werden und von den erhaltenen Produkten authentische Elementaranalysen zugänglich sind, lässt sich sowohl die Identität als auch die Reinheit der Zielverbindungen anhand ihrer jeweiligen $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektren abschließend belegen.

Die $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektroskopie stellt in diesem Zusammenhang die wohl effektivste NMR-basierende Methode zum Nachweis der Koordination der Phosphoratome von **28a-e/29a-e** dar. Durch die erfolgte chelatisierende Komplexierung von $PdCl_2$ erscheinen alle Signale von **30a-e/31a-e** in Abhängigkeit der jeweils im Molekül anwesenden Phosphangruppen gegenüber denen der entsprechenden Ausgangsverbindungen um ca. 50 bis 70 ppm zu tiefem Feld verschoben, Unterschiede hinsichtlich des Substitutionsgrads der Moleküle liegen dabei nicht vor. Eine Gegenüberstellung der Signallagen im Fall der Verbindungen **28a-e** und **30a-e** bietet **Tabelle 5.5**.

Die markanteste Verschiebung hinsichtlich der Signallagen wird im Fall der *o*-Tolyl-Gruppe von **30c** verzeichnet ($\Delta\delta = 70$ ppm), die mit immerhin ca. 50 ppm geringsten Effekte zeigen die substituierten Ph_2P -Einheiten des Phenyl- sowie des Methylfurylphosphans **30a** bzw. **30b**. Insgesamt nehmen dabei alle Signallagen in **30a-e/31a-e** Werte an, die für derartige Komplexe erwartet werden können.^[16a,36,42,76,104]

Ausgehend von **28a-e/29a-e** bewirkt die Komplexierung des Übergangsmetall-Fragments $PdCl_2$ in **30a-e/31a-e** nicht nur beträchtliche Veränderungen der einzelnen Signallagen, sondern auch hinsichtlich der jeweiligen Signalformen. Während die Phosphoratome der Ausgangsverbindungen keine gegenseitigen Kopplungen zeigen und darum stets in Form nicht

aufgespaltener Signale beobachtet werden, eröffnet das chelatisierend komplexierte Metallzentrum von **30a-e/31a-e** nunmehr einen entsprechenden skalaren Phosphor-Phosphor-Kopplungsweg.

Tabelle 5.5: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Verschiebungen der zweifach-substituierten Ferrocenyl-Diphosphane **28a-e** und der entsprechenden PdCl_2 -Komplexe **30a-e**.

Ver- bindung	$\delta(\text{PR}'_2)$ [ppm] ^{#)}	$\delta(\text{P(Ph)C}_6\text{H}_4\text{-4-Si})$ [ppm] ^{#)}	Ver- bindung	$\delta(\text{PR}'_2)$ [ppm] ^{*)}	$\delta(\text{P(Ph)C}_6\text{H}_4\text{-4-Si})$ [ppm] ^{*)}
28a	-18.2	-18.4	30a	34.4	33.5
28b	-66.1	-18.1	30b	-3.4	32.7
28c	-38.1	-18.2	30c	32.2	40.3
28d	-8.8	-18.5	30d	57.5/57.6	39.6/39.7
28e	25.7	-18.3	30e	80.9/81.0	38.7

#) 101.25 MHz, CDCl_3 ; *) 202.53 MHz, CDCl_3 .

Dies ist als Ursache für den Umstand zu sehen, dass alle ^{31}P -Resonanzsignale der Moleküle **30a-e/31a-e** Dublett-Aufspaltungen aufweisen. Die Beträge der jeweiligen $^2J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstanten liegen mit 13 - 25 Hz ausnahmslos innerhalb eines Bereiches, der für entsprechende Diphosphan-Palladium-Komplexe erwartet wird (vgl. beispielsweise **30b/31b**: $^2J_{\text{PP}} = 13 \text{ Hz}$; $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{P(MeFur)}_2)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2)]\text{PdCl}_2$: $^2J_{\text{PP}} = 12.2 \text{ Hz}$).^[16a]

Aufgrund der höheren Anzahl möglicher diastereomerer Formen mit vergleichsweise ähnlichen ^{31}P -NMR-Verschiebungen zeigen die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der tetrasubstituierten PdCl_2 -Komplexe **31a-e** gegenüber denen der „Dimere“ **30a-e** stets gewisse Signalverbreiterungen. Im Fall von **30a** und **30b** liefern *meso*- und *rac*-Spezies zudem isochrone Signalsätze (Abb. 5.19).

Im Gegensatz dazu erzeugen die beiden Diastereomere im Fall der zweifach-substituierten Alkylphosphan-Palladium-Verbindungen **30d** und **30e** jeweils unterschiedliche Signalsätze, in der Summe zeigen die entsprechenden $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren darum stets vier aufgespaltene Resonanzsignale. Deren gegenseitige Abstände waren in allen Fällen vergleichsweise gering ($< 0.1 \text{ ppm}$), sie fielen stets kleiner aus als die jeweiligen $^2J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstanten (Abb. 5.20).

Der Nachweis des Vorliegens unterschiedlicher Sätze von Resonanzsignalen konnte in allen Fällen durch Aufnahme der betreffenden $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren an NMR-Spektrometern unterschiedlicher Feldstärke erbracht werden.

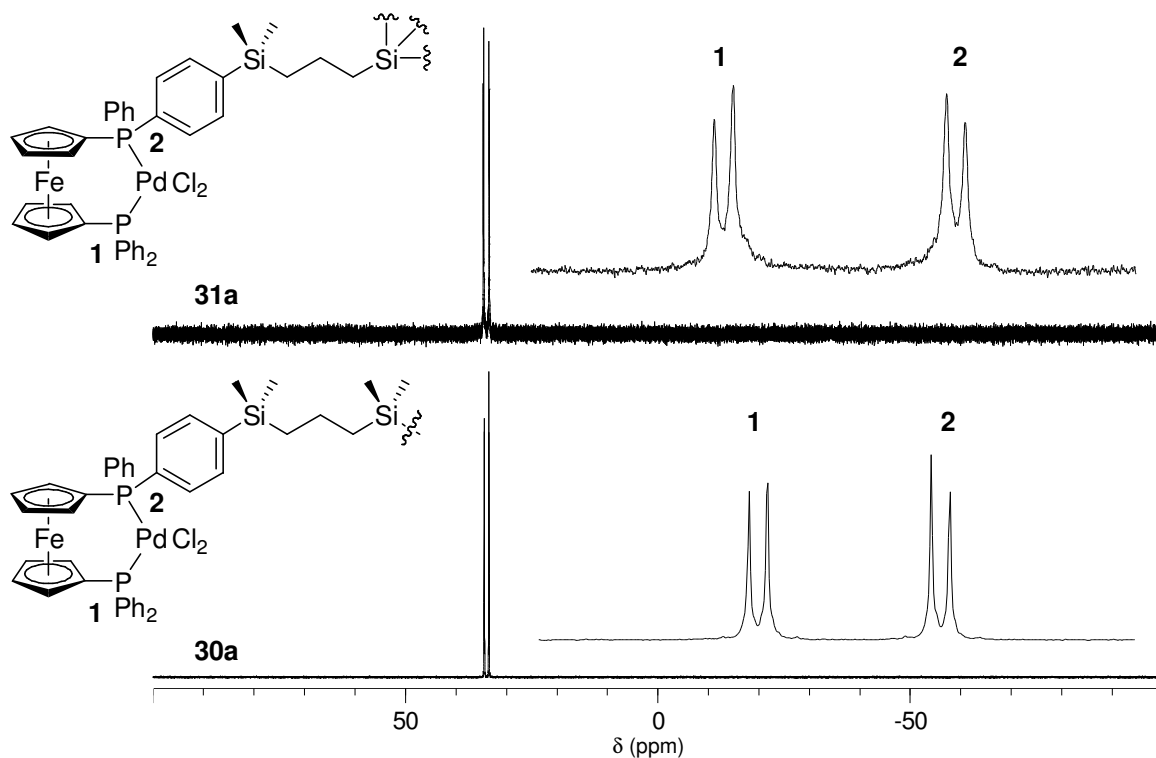


Abb. 5.19: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Carbosilan-Phenylphosphan- PdCl_2 -Komplexe **30a** (unten) und **31a** (oben) (jeweils 202.5 MHz, CDCl_3).

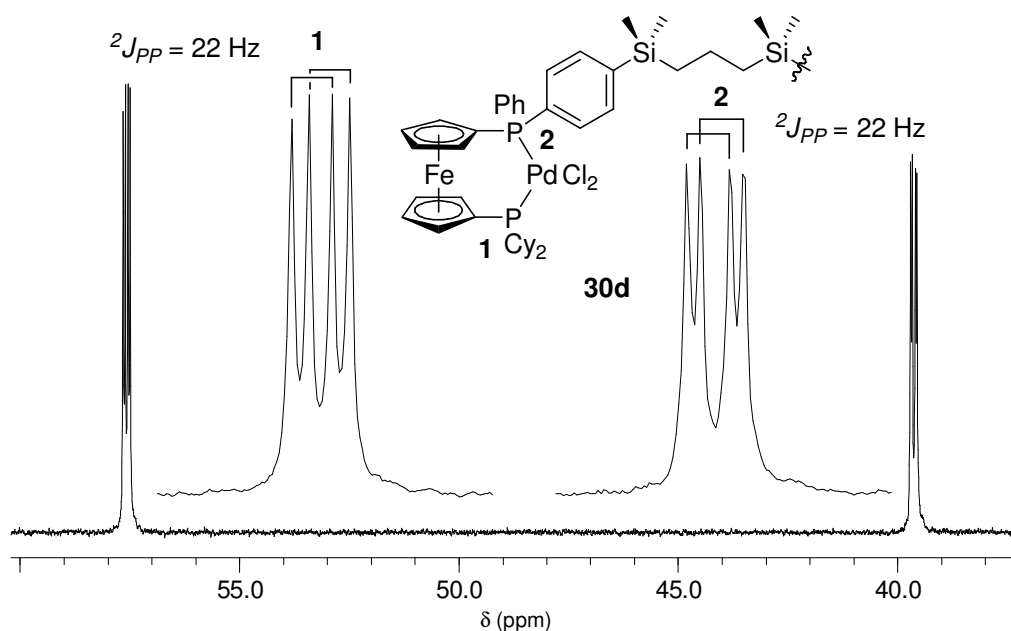


Abb. 5.20: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **30d** (202.53 MHz, CDCl_3).

Während für alle übrigen Carbosilan-Ferrocenylphosphan- PdCl_2 -Komplexe verhältnismäßig scharfe ^{31}P -Signale erhalten werden konnten, zeigten sich die von den *o*-Tolyl-substituierten Verbindungen **30c/31c/32c** erzeugten generell stark verbreitert (**Abb. 5.21**).

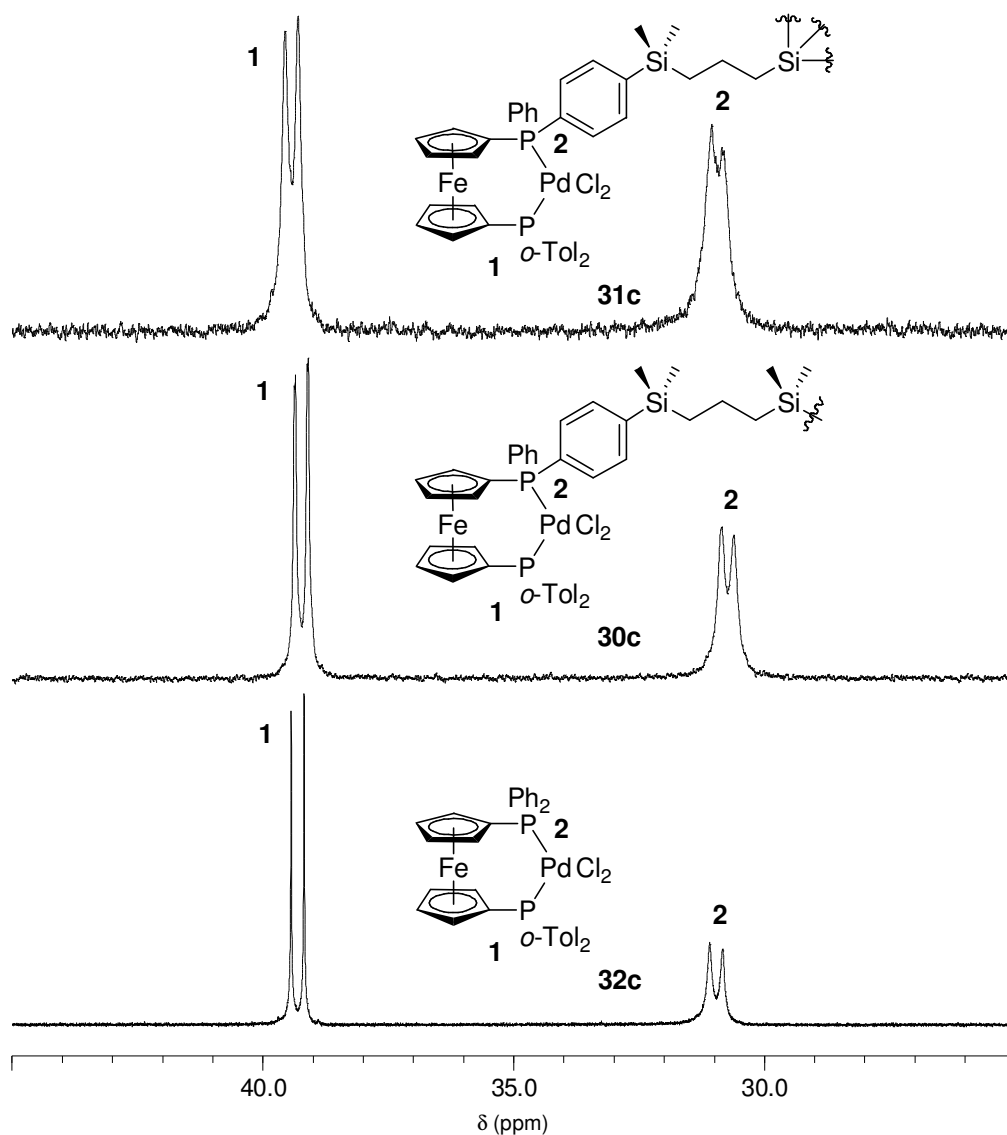


Abb. 5.21: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der *o*-Tolylphosphan- PdCl_2 -Komplexe **32c** (unten), **30c** (Mitte) und **31c** (oben) (jeweils 101.25 MHz, CDCl_3).

Dieser Effekt, welcher auf die Anwesenheit unterschiedlicher Molekülkonformere zurückzuführen ist und von Beletskaya *et al.* für den *o*-Tolyl-analogen (dppf) PdCl_2 -Komplex in ausführlicher Form beschrieben wurde,^[36] verstärkte sich mit zunehmender Anzahl an vorhandenen Diastereomeren in der Reihe **32c** \rightarrow **30c** \rightarrow **31c** („Monomer“ \rightarrow „Dimer“ \rightarrow „Tetramer“) erwartungsgemäß deutlich und ließ auch die korrespondierenden ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren in stark verbreiteter, wenig aufgelöster Form erscheinen.

Während die $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ - sowie die ^1H -NMR-Spektren der Komplexe **30a-e/31a-e** vergleichsweise wenige Indizien für eine erfolgte chelatisierenden Koordination von PdCl_2 und damit zum Nachweis der Identität der betreffenden Verbindungen liefern und darum hier nicht eingehend vorgestellt werden, lassen sich in den entsprechenden $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren hierfür vielfach höchst aussagekräftige Hinweise finden. Dies gilt im Besonderen für die 1'-Alkyl-

phosphan-substituierten Verbindungen, da hier generell weit weniger Signalüberschneidungen zu verzeichnen sind.

Vergleicht man die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Palladium-Komplexe **30a-e/31a-e** mit denen der jeweils zugrunde liegenden, unkoordinierten Carbosilan-Ferrocenyl-Diphosphane **28a-e/29a-e**, so ist ersichtlich, dass insbesondere die von den zu den Phosphoratomen *ipso*-ständigen Kohlenstoffatomen hervorgerufenen Signale die markantesten Veränderungen hinsichtlich Aufspaltung und Lage erfahren. **Abb. 5.22** verdeutlicht dies anhand der Phenylbereiche der $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **28d** und **30d**.

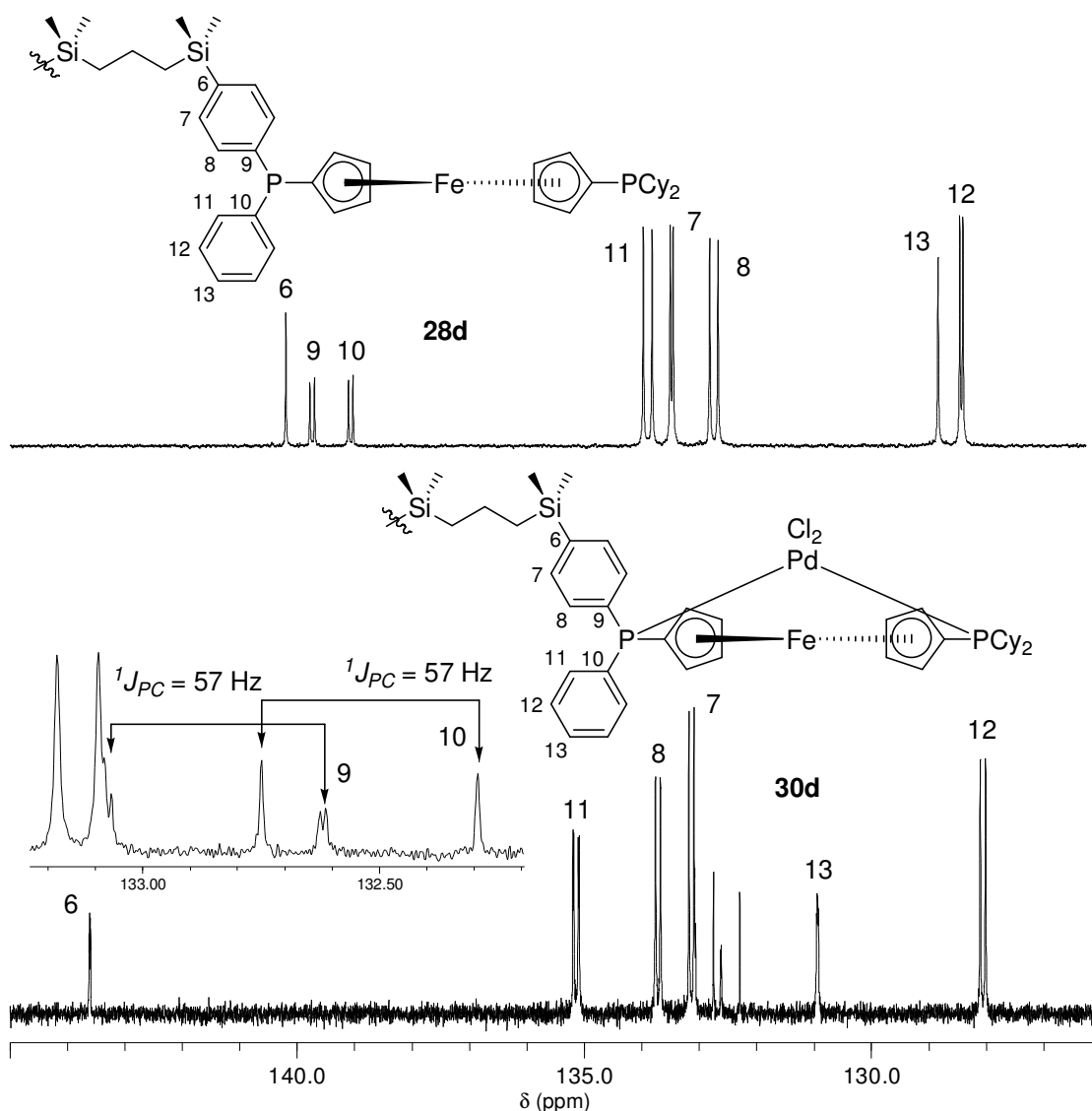


Abb. 5.22: Vergleich der aromatischen Bereiche in den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **28d** (oben) und **30d** (unten) (jeweils 125.81 MHz, CDCl_3).

Die beiden Signale der *ipso*-P-Kohlenstoffe werden dabei durch die PdCl_2 -Komplexierung ausgehend von **28d** um ca. 6 ppm zu hohem Feld verschoben, ihre jeweilige PC-Kopplungs-

konstante vergrößert sich signifikant von 10 auf 57 Hz. Derart große Werte für $^1J_{PC}$ können als typisch für koordinierte dreiwertige Phosphane gelten.^[23]

Mit zusätzlicher Ausnahme von C-6 und C-13, welche gegenüber **28d** um 2 bzw. 3.5 ppm Tieffeld-verschoben auftreten, weisen die übrigen ^{13}C -Signale im aromatischen Spektrenbereich von **30d** keine signifikanten Veränderungen hinsichtlich ihrer jeweiligen chemischen Verschiebungen auf. Die Kopplungskonstanten $^2J_{PC}$ zeigen sich im Fall des PdCl_2 -Komplexes dagegen nahezu halbiert (19 Hz (**28d**) \rightarrow 11 Hz (**30d**)), die Werte für $^3J_{PC}$ annähernd verdoppelt (6 Hz \rightarrow 11 Hz).

Wie auch bei den unkomplexierten Carbosilan-Ferrocenylphosphanen **28a-e/29a-e** verändert sich der Signalsatz der silylierten Ph_2P -Einheit in den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **30a-e/31a-e** hinsichtlich Lage und Aufspaltungen in Abhängigkeit von der anwesenden 1'-Phosphangruppe PR'_2 jeweils nur unwesentlich. Dies gilt in gleichem Maße für die Resonanzsignale der aliphatischen Carbosilan-Grundgerüste. Markantestes Merkmal der PdCl_2 -Komplexe **30a-e/31a-e** in deren ^{13}C -Ferrocenylbereichen ist das Auftreten zweier Dubletts-von-Dubletts für die *ipso*-P-Kohlenstoffatome, welche bezüglich ihrer Signallagen allerdings stark von der Natur der jeweiligen Phosphangruppe beeinflusst werden (Abb. 5.23).

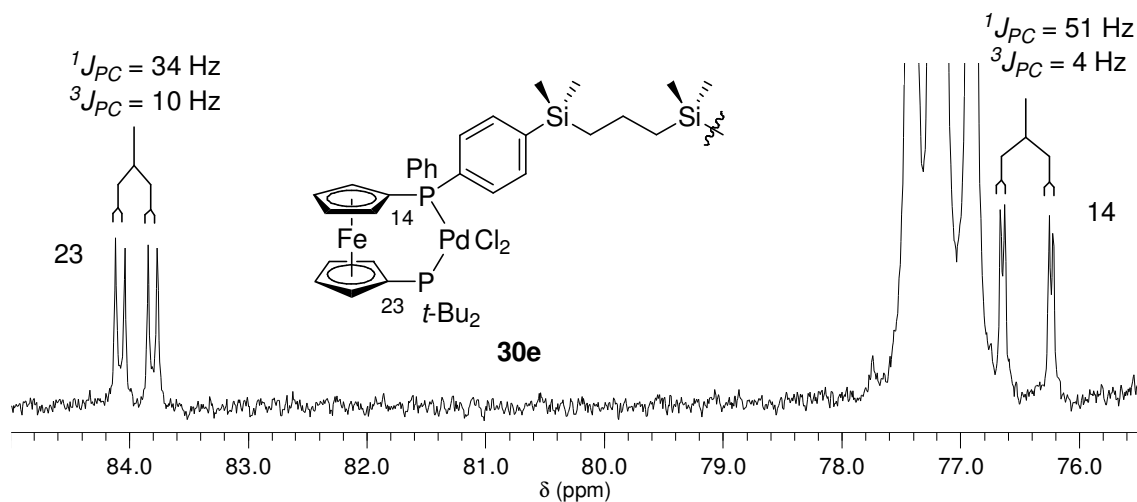


Abb. 5.23: Ausschnitt aus dem Ferrocen-Bereich des $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums von **30d** (125.81 MHz, CDCl_3).

Die entsprechenden Signale können stets nach den Regeln für Spektren 1. Ordnung ausgewertet werden, die erzeugenden Kohlenstoffatome sind folglich als X-Teile von AMX-Spinsystemen (A, M = ^{31}P , X = ^{13}C) aufzufassen. Die Werte der Kopplungskonstanten $^1J_{PC}$ fallen dabei erwartungsgemäß groß aus (30 - 70 Hz), $^3J_{PC}$ ist in allen Fällen ≤ 10 Hz.

5.4 Katalytische Untersuchungen zur Heck-Reaktion

Die beschriebenen Ferrocenyl-Diphosphan-Palladium-Komplexe **30a-e/31a-e/32a-e** wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit als (Prä)Katalysatoren für die Umsetzung von Iodbenzol mit *t*-Butylacrylat zum *E*-konfigurierten Zimtsäure-*t*-butylester, welche in ähnlicher Form auch von Cullen und Butler^[66] als Modellreaktion für Heck-Kreuzkupplungen gewählt wurde, eingesetzt. Wie im bereits beschriebenen Fall der Ruthenium-vermittelten β -Oxopropylester-Synthese (siehe **Abschnitt 3.4**) bestand das Ziel der Untersuchungen darin, den Einfluss des jeweiligen Phosphanliganden auf die katalytische Reaktion zu ermitteln.

Geklärt werden sollte dabei zum einen, welche Auswirkungen Variationen der organischen Reste R' an den 1'-Phosphaneinheiten, d. h. ein klassisches *fine tuning* hinsichtlich der räumlichen und elektronischen Ligandeneigenschaften, mit sich bringen. Zum anderen sollte mit dem Hintergrund einer möglichen Immobilisierung/Heterogenisierung der in **Kapitel 4** beschriebenen funktionalisierten Diphosphane an geeignete Trägermaterialien untersucht werden, in wie weit eine Anbindung der katalytisch aktiven Zentren an die Carbosilan-Grundgerüste Einflüsse auf Produktivität und Aktivität der betrachteten Systeme ausübt.

5.4.1 Reaktionsbedingungen, Durchführung und Auswertung der Katalyseexperimente

Da sich deren PdCl₂-Komplexe in weiten Bereichen sehr gut mit den zu untersuchenden (Prä)Katalysatoren **30a-e/31a-e/32a-e** vergleichen lassen, wurde die als Modellreaktion zur Heck-Kreuzkupplung gewählte Umsetzung von Iodbenzol mit *t*-Butylacrylat, welches der entsprechenden Methylverbindung aufgrund des höheren Siedepunkts (122 gegenüber 80 °C)^[107] vorgezogen wurden, in Anlehnung an die Bedingungen von Boyes und Butler durchgeführt (**Abb. 5.24**).^[66]

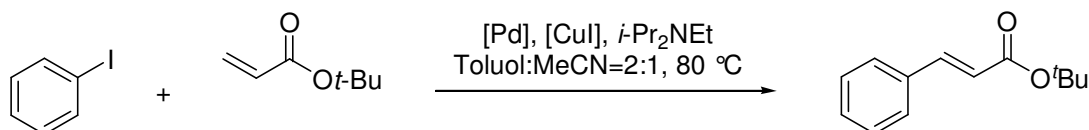


Abb. 5.24: Modellreaktion zur Heck-Kreuzkupplung, [Pd] = **30a-e/31a-e/32a-e**.

Statt des tertiären Amins NEt₃ wurde, ebenfalls aus Gründen des höheren Siedepunkts (87 gegenüber 127 °C),^[107] auf *i*-Pr₂NEt zurückgegriffen. Die Durchführung der katalytischen Umsetzungen erfolgte in einer 2:1-zusammengesetzten Lösungsmittelmischung aus Toluol und Acetonitril (Boyes und Butler verwendeten ausschließlich Acetonitril).^[66]

Hierdurch konnte sowohl eine bessere Löslichkeit der Carbosilan-Ferrocenyl-Diphosphan-PdCl₂-Komplexe **30a-e/31a-e** gewährleistet als auch ein Sieden der Ansätze bei Temperaturen von 80 °C unterbunden werden. Diese vergleichsweise niedrige Reaktionstemperatur wurde mit dem Ziel beibehalten, Zersetzungen des Katalysators zu verhindern und auf diesem Wege möglichst große Unterschiede hinsichtlich der jeweiligen Ligandeneinflüsse zu erzielen.

Dabei ist anzumerken, dass insbesondere sterisch anspruchsvolle monodentate Phosphanliganden Heck-Reaktionen nur in einem Temperaturbereich ≤ 80 °C direkt beeinflussen.^[108]

Nach de Vries kommt es dagegen bei höheren Reaktionstemperaturen unvermeidlich zur Katalysatorzersetzung und, auf diesem Wege, zur Bildung löslicher, katalytisch aktiver Pd(0)-Nanopartikel, bei welchen sich die Natur des jeweils anwesenden Liganden als nahezu bedeutungslos erweist.^[108b]

Boyes und Butler wählten für ihre Umsetzungen stets Katalysatorstoffmengen von 1.0 mol% bezogen auf die jeweilige Halogenkomponente. Zur Reduktion der Pd(II)-Spezies und damit zur Generierung der katalytisch aktiven (Diphosphan)Pd(0)-Komplexe wurden, da kein freies Phosphan anwesend war, generell 2.0 mol% Kupfer(I)iodid als Cokatalysator zugegeben.^[66]

Diese Vorgehensweise wurde zunächst adaptiert, allerdings wurden dabei sowohl die Konzentrationen an Katalysator wie auch die an CuI auf 0.5 bzw. 1.0 mol% halbiert.

Die katalytischen Umsetzungen wurden jeweils mit 3.0 mmol Iodbenzol, 3.3 mmol *t*-Butylacrylat und 3.3 mmol *i*-Pr₂NEt in 15 mL Lösungsmittelmischung bei 80 °C durchgeführt, zusätzlich hierzu wurden alle Ansätze mit 1.5 mmol Acenaphthen als internen Standard versetzt. Dabei wurden zunächst die Feststoffe in ein Schlenkgefäß überführt, dieses mehrfach am Ölpumpenvakuum evakuiert und jeweils mit Argon befüllt. Anschließend wurden alle Flüssigkeiten zugegeben, die Ansätze verschlossen und in einem auf 80 °C temperierten Ölbad gerührt. Nach definierten Zeitintervallen wurden dann stets ca. 0.5 mL der Reaktionslösung entnommen und im Ölpumpenvakuum zur Trockene eingengt.

Da die Bestimmung der Umsätze wie im Fall der β -Oxopropylester-Synthese (siehe **Kapitel 3**) ¹H-NMR-spektroskopisch durch vergleichende Integration erfolgen sollte, mussten die in den entnommenen Proben enthaltenen paramagnetischen Kupfer(II)-Spezies auf dem Wege der Filtration durch eine Schicht Kieselgel abgetrennt werden. Hierzu wurden die getrockneten Proben in wenig Diethylether aufgenommen, auf eine mit Kieselgel befüllte Chromatographiersäule aufgebracht und durch Zugabe von Diethylether eluiert. Anschließend wurde erneut getrocknet, der Rückstand mit d¹-Chloroform versetzt und die homogenisierte Lösung in ein Probenröhrchen überführt. Ein in diesem Zusammenhang erhaltenes ¹H-NMR-Spektrum zeigt **Abb. 5.25**.

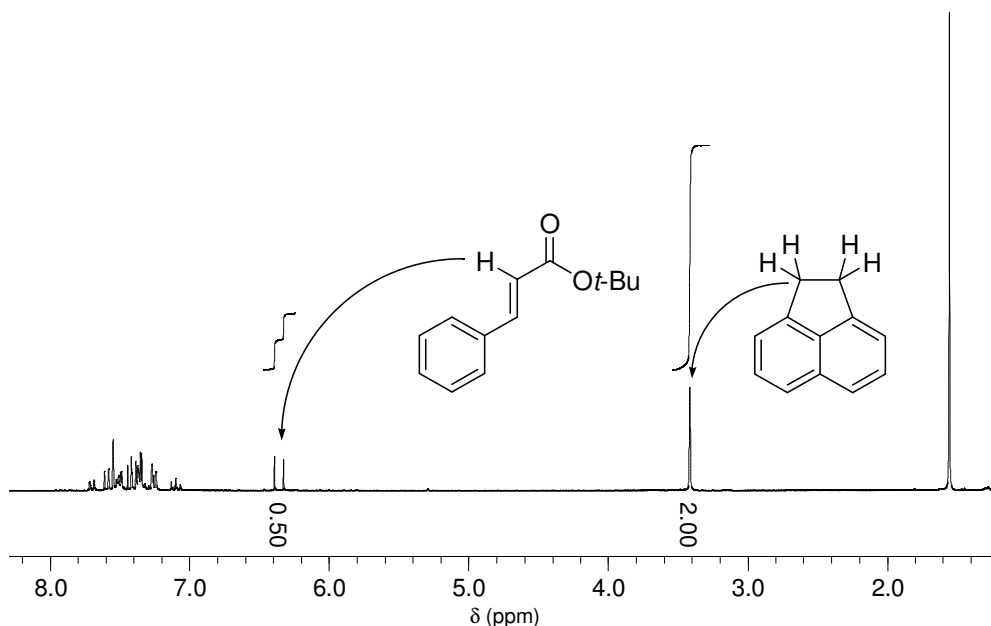


Abb. 5.25: Beispiel für ein ^1H -NMR-Spektrum zur Umsatzbestimmung im Zuge der Untersuchungen zur Heck-Reaktion (interner Standard: 1.5 mmol Acenaphthen).

Wird dem Integral desjenigen Resonanzsignals, welches von den Protonen der Acenaphthen-Ethylenbrücke erzeugt wird, der Wert 2.00 zugewiesen, so lässt sich der jeweils erzielte Umsatz an Zimtsäureester anhand des Integrals des olefinischen α -Protons direkt ablesen (Stoffmengenverhältnis Acenaphthen:Iodobenzol bzw. Acenaphthen:Zimtsäureester bei 100 % Umsatz = 2:1).

Da das Ziel der durchgeführten Untersuchungen zur Heck-Reaktion in einem möglichst aussagekräftigen Vergleich der einzelnen (Prä)Katalysatoren bestand, wurden die ermittelten Umsatzwerte generell zu Erstellung von Zeit-Umsatz-Diagrammen verwendet. Die dabei verfolgten Reaktionszeiträume betrugen in allen Fällen acht bis zehn Stunden.

Alle vorgestellten Ergebnisse wurden stets durch Aufnahme mindestens einer weiteren, von der ersten unabhängigen Messreihe, abgesichert.

5.4.2 Reaktionen in Gegenwart von Kupfer(I)iodid

In einem ersten Schritt wurden zunächst fünf Katalyseexperimente unter den in **Abschnitt 5.4.1** aufgeführten Bedingungen, d. h. mit Verwendung von 1.0 mol% Kupfer(I)iodid als Reduktionsmittel, durchgeführt. Als (Prä)Katalysatoren kamen hierzu 0.25 mol% der zweifach-Palladium-substituierten Carbosilan-Ferrocenyl-Diphosphane **31a-e** (entsprechend jeweils 0.5 mol% [Pd]) zum Einsatz. Eine anschließende Wiederholung dieser Messreihen erbrachte neben insgesamt niedrigen erzielten Umsätzen eine vergleichsweise unbefriedigende Repro-

duzierbarkeit der Ergebnisse. Darum wurden die fünf Experimente ein weiteres Mal verfolgt, repräsentative Zeit-Umsatz-Kurven hierzu sind in **Abb. 5.26** aufgeführt.

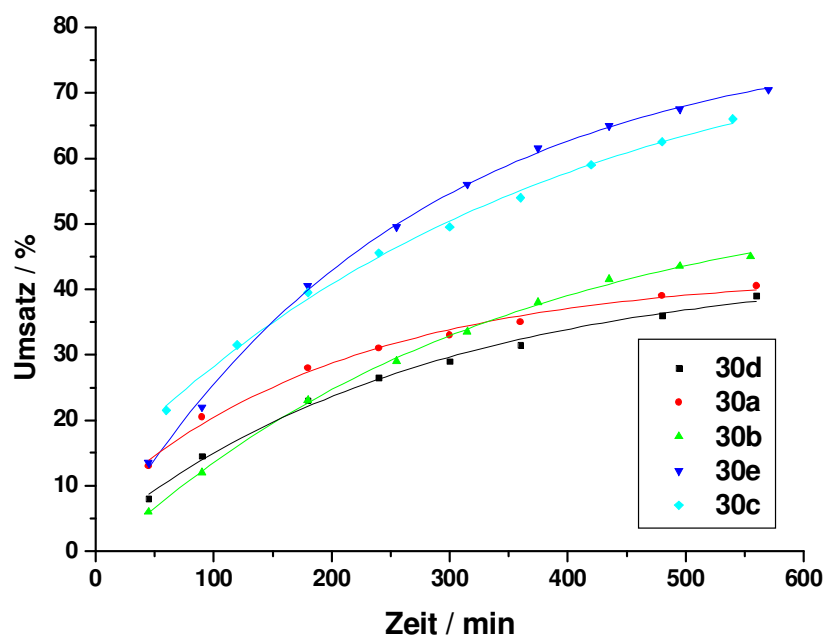


Abb. 5.26: Zeit-Umsatz-Kurven von **30a-e** (jew. 0.5 mol% [Pd] und 1.0 mol% [CuI], 80 °C).

Abb. 5.26 macht deutlich, dass die *o*-Tolyl- sowie die *t*-Butyl-substituierten PdCl₂-Komplexe **30c** bzw. **30e** die mit Abstand besten Ergebnisse erbringen, die übrigen Verbindungen **30a**, **30b** und **30d** bleiben demgegenüber deutlich zurück. Allerdings ist hierbei zu berücksichtigen, dass selbst im günstigsten Fall (**30e**) und einer Reaktionszeit von annähernd zehn Stunden lediglich ca. 70% des möglichen Umsatzes erzielt wurden. Ein vergleichbares Niveau wird unter den angewendeten Bedingungen auch mit [PdOAc₂/PPh₃] erreicht.^[100]

Die Ursache für die unbefriedigende Leistungsfähigkeit der dargestellten (Prä)Katalysatoren war zunächst unklar. Es bestand jedoch die Vermutung, dass sich der von Boyes und Butler bei Verwendung (dppf)PdCl₂-analoger Katalysatorsysteme als erforderlich beschriebene Zusatz von CuI zu den Katalyseansätzen^[66] in diesem Zusammenhang ggf. negativ auswirken könnte.

5.4.3 Reaktionen in Abwesenheit von Kupfer(I)iodid

Es war unbestritten, dass im vorliegenden Fall aufgrund der Abwesenheit überschüssigen Phosphans eine von Jutand und Amatore für das System [PdOAc₂/PPh₃] beschriebene, Phosphan-vermittelte Reduktion Pd(II) → Pd(0), welche neben der Generierung der katalytisch aktiven Spezies ein Stoffmengenäquivalent O=PPh₃ erbringt,^[96c] nicht in Frage kommt.

Da zur Reduktion der Pd(II)-Spezies prinzipiell jedoch auch das im Rahmen der durchgeführten Untersuchungen als Base eingesetzte tertiäre Amin *i*-Pr₂NEt in der Lage sein sollte,^[109] war der Nutzen der Zugabe eines weiteren Reduktionsmittels fraglich. Darum wurden die bereits beschriebenen Testreihen unter Verwendung der zweifach-PdCl₂-terminierten Komplexe **30a-e** als (Prä)Katalysatoren mit ansonsten unveränderten Reaktionsparametern erneut durchgeführt, allerdings wurde nun auf den Cu(I)-Zusatz verzichtet. Die hierbei erhaltenen Zeit-Umsatz-Kurven zeigt **Abb. 5.27**.

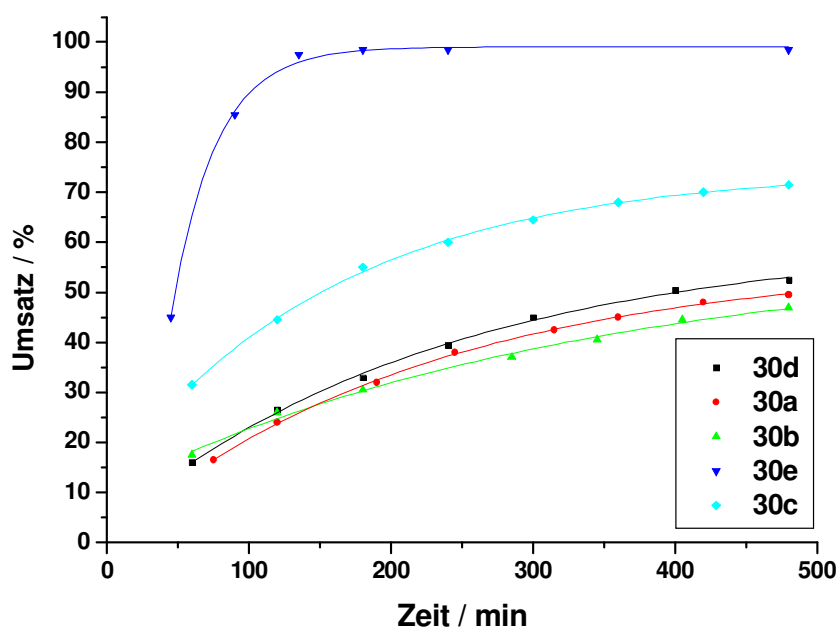


Abb. 5.27: Zeit-Umsatz-Kurven von **30a-e** ohne den Zusatz von [CuI] (jew. 0.5 mol% [Pd]).

Bei vergleichender Betrachtung der **Abbildungen 5.26** und **5.27** ist unschwer erkennbar, dass bei Abwesenheit von [CuI] nun systematisch höhere Umsatzwerte erzielt werden konnten. Die relativen Tendenzen der einzelnen Katalysatoren **30a-e** zueinander blieben dabei im Wesentlichen unverändert. So erreichten der Phenyl- (**30a**), der Methylfuryl- (**30b**) sowie der Cyclohexyl-substituierte Diphosphan-PdCl₂-Komplex **30d** mit jeweils rund 50 % nach acht Stunden erneut ein vergleichbares Umsatzniveau, dieses lag jedoch ca. 10 % über den im Falle der CuI-Zugabe beobachteten.

Obwohl **30a**, **30b** und **30d** damit in diesem Zusammenhang auch abschließend als vergleichsweise wenig produktive Katalysatorsysteme einzustufen sind, belegen die erhaltenen Ergebnisse sehr anschaulich, dass elektronischen Ligandeneffekten im Fall der Heck-Reaktion keinesfalls die Bedeutung beigemessen werden kann, welche diesen etwa bei katalytischen Umsetzungen nach Suzuki und Miyaura gebührt.^[75] Dies gilt umso mehr, als im Rahmen der vorliegenden Arbeit demonstriert werden konnte, dass sich die σ -Donorfähigkeiten

der variierten Phosphaneinheiten von **30a**, **30b** und **30d** signifikant voneinander unterscheiden (siehe hierzu **Abschnitt 3.3.1**).

Ursächlich hierfür sind möglicherweise Unterschiede hinsichtlich der geschwindigkeitslimitierenden Schritte im jeweiligen Katalysezyklus^[110] (siehe hierzu auch **Abb. 5.2**), der im Fall der Anwesenheit räumlich anspruchsvollen Liganden (**30c**, **30e**) offensichtlich deutlich beschleunigt abläuft. Dies äußert sich insbesondere im Fall des *t*-Butylphosphan-Komplexes **30e**, welcher als einziges aller betrachteten Systeme vollständigen Stoffumsatz erreicht. Wenngleich ihre Ergebnisse und Reaktionsbedingungen nicht allumfänglich auf die im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse übertragbar erscheinen, spiegeln sich hierin dennoch Parallelen zu den Arbeiten von Boyes und Butler wieder.^[66] Allerdings ist auch ersichtlich, dass **30e** am ausgeprägtesten durch die Anwesenheit von [CuI] gehemmt wird (ohne [CuI]: quantitativer Umsatz nach drei Stunden, mit [CuI]: 70 % nach 9.5 Stunden).

Die Produktivität der *o*-Tolyl-Verbindung **30c** lag erneut zwischen der von **30e** und **30a**, **30b**, **30d**, der ohne [CuI] erreichte, um ca. zehn Prozent höhere Umsatzwert (rund 70 % nach acht Stunden) war jedoch weit von dem im Falle von **30e** entfernt.

Somit kann im Sinne eines ersten Fazits der Schluss gezogen werden, dass durch Variation der organischen Reste R' an der 1'-Phosphanylgruppe von Ferrocenyl-Diphosphan-Molekülen des entwickelten Typs ein beträchtliches Maß an Liganden-*fine tuning* und damit eine Anpassung an eine gegebene synthetische bzw. katalytische Herausforderung möglich ist. Im Fall der betrachtete Heck-Reaktion bedeutet dies beispielsweise eine TON von 48 im Fall von **30a** gegenüber 195 bei **30e** (nach 120 bzw. 135 Minuten Reaktionszeit, ohne [CuI]) und daraus resultierende TOF-Werte von 24 bzw. annähernd 100 h⁻¹, was eine Vervierfachung von Aktivität und Produktivität durch den Austausch lediglich einer Gruppe im Molekül bedeutet.

5.4.4 Katalysator-Screening

Im Weiteren wurden alle noch verbleibenden Katalysatoren **31a-e/32a-e** einem Katalysator-Screening, welches hinsichtlich der jeweiligen Vorgehensweise in vollständiger Analogie zu dem im Falle von **30a-e** (ohne den Zusatz von [CuI]) durchgeführt wurde, unterzogen. Die hierbei für die monomeren PdCl₂-Komplexe **32a-e** erhaltenen Zeit-Umsatz-Kurven sind in **Abb. 5.28**, die für die tetrasubstituierten Verbindungen **31a-e** in **Abb. 5.29** aufgeführt.

In beiden Fällen zeigten sich die auch für die zweifach-substituierten Diphosphan-PdCl₂-Komplexe **30a-e** gefundenen Tendenzen. Die *t*-Butylphosphane **31e/32e** stellten demnach stets die aktivsten und produktivsten Katalysatorsysteme dar, das Monomer **32e** lieferte bereits nach einer Stunde Reaktionszeit 90 % des möglichen Umsatzes (TOF = 180 h⁻¹).

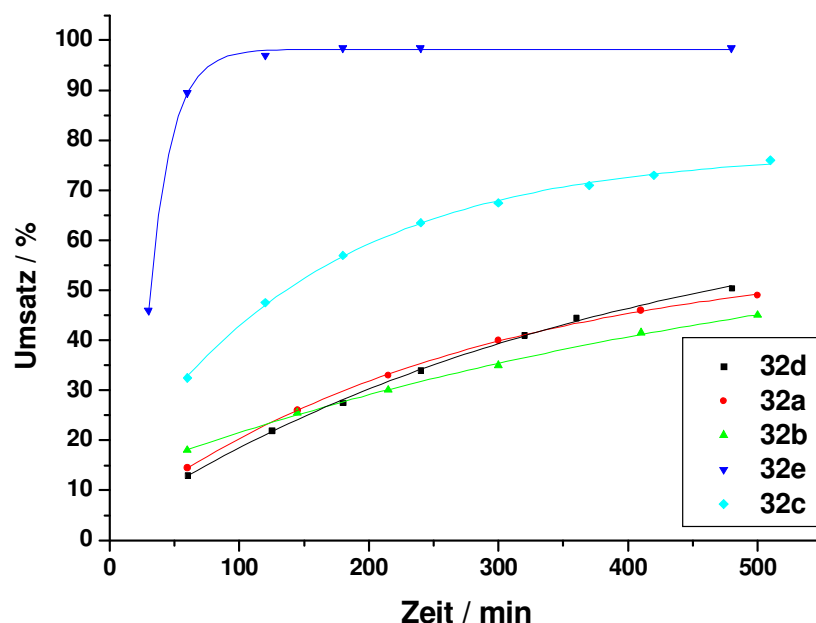


Abb. 5.28: Zeit-Umsatz-Kurven der monomeren PdCl₂-Komplexe **32a-e** ohne den Zusatz von [CuI] (jeweils 0.5 mol% [Pd]).

Darauf folgten die *o*-Tolylphosphane **31c/32c** mit Umsätzen zwischen 70 und 80 % nach acht Stunden, alle übrigen Verbindungen lagen mit Werten zwischen 45 und 60 % erneut auf einem ähnlichen Niveau. In diesem Zusammenhang beobachtete Unterschiede seien statt auf systematische Ursachen vielmehr auf die zufällige Streuung von Messwerten, unvermeidbare Toleranzen und Ungenauigkeiten zurückgeführt.

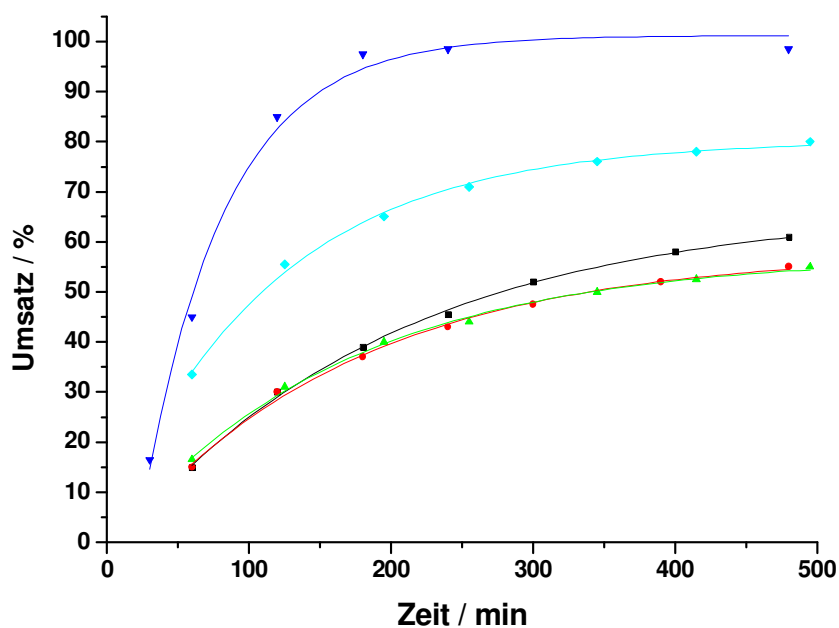


Abb. 5.29: Zeit-Umsatz-Kurven der vierfach-substituierten PdCl₂-Komplexe **31a-e** ohne den Zusatz von [CuI] (jeweils 0.5 mol% [Pd]).

Anhand eines Vergleichs der Zeit-Umsatz-Kurven von **30e/31e/32e** lässt sich jedoch anschaulich zeigen, die Aktivität der Katalysatorsysteme mit zunehmender Molekülgröße geringfügig abnimmt (**Abb. 5.30**). Dieses Verhalten ist wenig überraschend,^[111] spiegelt es doch den zunehmenden Grad an Immobilisierung der katalytischen Zentren wieder.

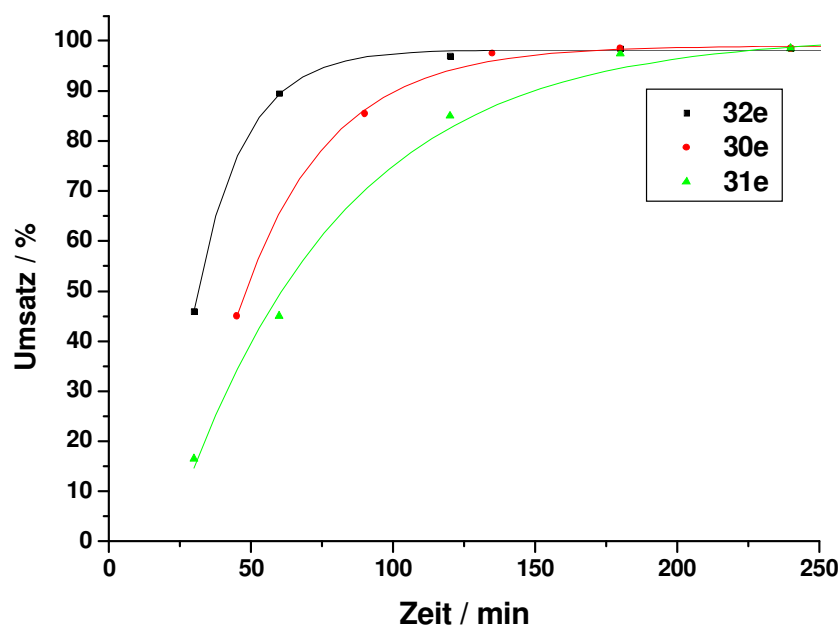


Abb. 5.30: Vergleich der Zeit-Umsatz-Kurven von **30e/31e/32e** (ohne [CuI]).

Damit lässt sich festhalten, dass der Einfluss der Carbosilan-Immobilisierung auf Aktivität und Produktivität der betrachteten Systeme in allen Fällen vergleichsweise gering ist und durch den Einfluss eines Liganden-*fine tuning* weit mehr als ausgeglichen werden kann. Daher scheint es im vorliegenden Fall besonders lohnend, das Augenmerk auf weiter gehende Immobilisierungen (siehe hierzu auch die neueren Arbeiten von Vogt *et al.* zur Anbindung von Suzuki-Katalysatoren an Tetraphenylsilan-Grundgerüsten)^[112] bzw. Heterogenisierungen zu richten, zumal es sich bei Palladium-vermittelten Kreuzkupplungen im Allgemeinen um Reaktionen handeln, die dies (im Gegensatz etwa zur β -Oxopropylester-Synthese, siehe **Kapitel 3**) vergleichsweise gut tolerieren.^[111]

6. Mesitylphosphan-substituierte Ferrocene als Liganden für die Heck-Reaktion

6.1 Einleitung und Zielsetzung

Die Heck-Reaktion gilt als die wohl bekannteste und bedeutendste Palladium-vermittelte C–C-Kreuzkupplung unter Substitution eines vinyllischen Protons.^[93] Wie in **Kapitel 5** ausgeführt, ermöglicht sie die direkte Olefinierung von Vinyl- bzw. Arylhalogeniden und gestattet so beispielsweise die Darstellung von Zimtsäureestern, welche auch großtechnisch als UV-Absorber (optische Aufheller in Waschmitteln) und als Anti-Oxidanzien in Kunststoffen von Bedeutung sind.^[94]

Naturgemäß stellt hierbei der Preis der Substrate einen wichtigen Kostenfaktor dar. Dies betrifft insbesondere die Halogenkomponente. So lassen sich Aryliodide zwar einfach und schnell selbst mit wenig anspruchsvollen Katalysatoren umsetzen,^[95,96] der Preis substituierter Iodbenzole ist bisweilen jedoch außerordentlich hoch (**Abb. 6.1**).^[113]

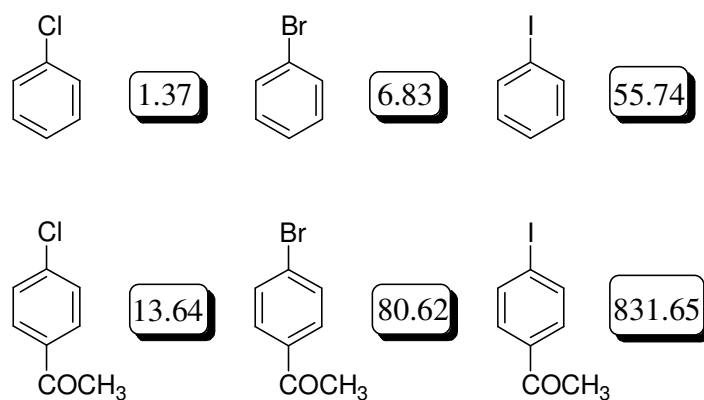


Abb. 6.1: Preise unterschiedlicher Halogenaromaten (in €/mol).^[113]

Dagegen sind analoge Brom- und vor allem Chlorbenzole deutlich kostengünstiger, ihr Preis pro mol fällt üblicherweise um den Faktor 10 bis 50 geringer aus.^[113] Da sich Arylbromide und allem voran Arylchloride mitunter jedoch als ausgesprochen reaktionsträge erweisen, fehlt es nicht an Versuchen, möglichst reaktive Heck-Katalysatoren zu entwickeln, die auch unreaktive Substrate zuverlässig umsetzen.

Einen Meilenstein dieser Entwicklung hoch reaktiver Heck-Katalysatoren stellt der von *Herrmann* und *Beller* 1995 vorgestellte zweikernige Palladacyclus **33** dar (**Abb. 6.2**).^[114]

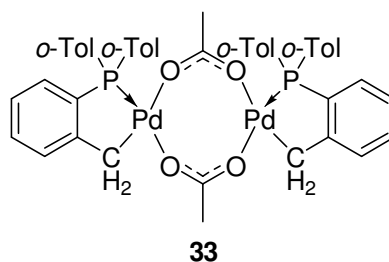


Abb. 6.2: Dimerer Palladacyclus **33** von *Herrmann* und *Beller*.^[114]

Palladacyclen wie das *Herrmann-Beller*-System **33** bilden sich ausgehend von *ortho*-methylierten Phenylphosphanen wie $P(o\text{-Tol})_3$ oder PMes_3 in Gegenwart von Palladium(II)acetat.^[115] Sie wiesen damals die mit Abstand höchsten je berichteten Aktivitäten (TON) und Produktivitäten (TOF) in der Heck-Reaktion auf.^[114,116,117]

So wurden für die Vinylierung aktivierter Bromaromaten wie *p*-Brombenzaldehyd oder *p*-Brombenzonitril mit *n*-Butylacrylat TON-Werte von 100.000 respektive 5.000 beschrieben. Die vollständige Umsetzung desaktivierter Bromaromaten wie Brombenzol oder *p*-Bromanisol erforderte dagegen deutlich gesteigerte Katalysatorstoffmengen (2.0 mol% bezogen auf die Halogenkomponente), lange Reaktionszeiten und hohe Temperaturen (48 Stunden, 140 °C). Wurden die Reaktionen mit **33** jedoch unter *Jeffrey*-Bedingungen^[118] durchgeführt (Zugabe von 20 mol% *n*-Bu₄NBr als Salzadditiv), ließen sich die erforderlichen Pd-Konzentrationen deutlich senken (Brombenzol: TON = 48 ohne Salzzusatz, TON = 1.000 mit *n*-Bu₄NBr). Chloraromaten sind mit **33** ausschließlich unter *Jeffrey*-Bedingungen^[118] aktivierbar. Die Reaktionen verliefen dabei üblicherweise nicht vollständig, erforderten mitunter noch längere Reaktionszeiten bzw. höhere Temperaturen (bis 60 Stunden und 160 °C).^[114,116,117]

Dass der Palladazyklus **33** dennoch eine sehr attraktive Palladium-Quelle für Heck-(Prä)Katalysatoren darstellt, wurde von 2003 Larhed *et al.* gezeigt.^[119] Das aktivste Katalysatorsystem für die Mikrowellen-unterstützten Heck-Kupplung von Arylchloriden mit *n*-Butylacrylat ergab sich dabei durch Kombination von **33** mit dem Phosphoniumsalz $[t\text{-Bu}_3\text{PH}]\text{BF}_4$,^[120] welches als luftbeständige Vorstufe des Tri-*t*-butylphosphans aufzufassen ist (**Abb. 6.3**).

Während es sich im Fall aktivierter Chlorarene (z. B. R = 4-CN, 4-CHO, 4-CH₃CO) als ausreichend erwies, 1.5 mol% des dimeren Palladazyklus **33** und 3.0 mol% $[t\text{-Bu}_3\text{PH}]\text{BF}_4$ einzusetzen, um nach 30-minütiger Behandlung mit Mikrowellen nahezu quantitative Ausbeuten $\geq 90\%$ zu erzielen, erforderten desaktivierte Substrate (z. B. R = 4-CH₃O, 2-CH₃, 4-CH₃, 2,6-CH₃) deutlich höhere Stoffmengen an **33** und Phosphan (10 respektive 20 mol%). Die Zimtsäureester konnten damit nach nur 60-minütiger Mikrowellen-Bestrahlung in moderaten bis sehr guten Ausbeuten von 60 - 86 % erhalten werden.^[119]

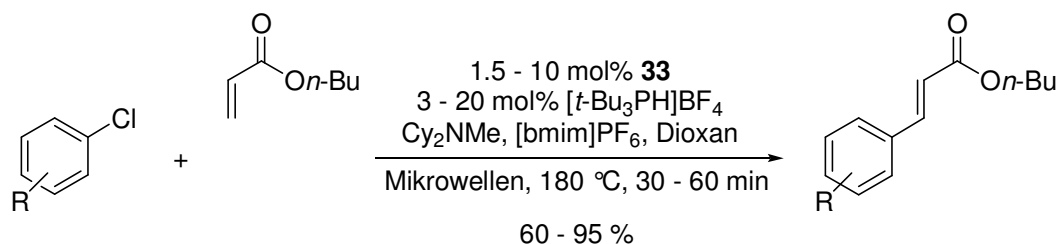


Abb. 6.3: Mikrowellen-unterstützte Heck-Kreuzkupplung nach Larhed *et al.*^[119]

Angemerkt sei in diesem Zusammenhang, dass alle Reaktionen an Luft, d. h. in offenen Gefäßen, durchgeführt wurden, da unter Inertgasatmosphäre in keinem Fall höhere Umsätze erzielt werden konnten. Dabei erwies sich das Katalysatorsystem **33** + $[t\text{-Bu}_3\text{PH}]\text{BF}_4$ im Vergleich zur ausschließlichen Verwendung des Palladazyklus **33** (*Herrmann-Beller-Bedingungen*^[114a]) stets als überlegen. Wurden statt **33** andere Palladium-Quellen wie $[\text{Pd}_2\text{dba}_3]$ (Bedingungen nach *Fu*^[121]), $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$ oder PdCl_2 gewählt, so wurden mit ansonsten identischen Parametern ebenfalls deutlich niedrigere Ausbeuten erzielt.^[119]

Diese Beobachtungen lassen den Schluss zu, dass der Palladazyklus **33** und das Phosphan $t\text{-Bu}_3\text{P}$ unter Katalysebedingungen positiv miteinander kooperieren.

Da dimere Palladazyklen wie **33** durch Zugabe von Donor-Molekülen wie Phosphanen monomere Spezies bilden (**Abb. 6.4**),^[117,122-125] scheint es, dass zumindest im Fall von Larhed *et al.* das entsprechende Phosphan-Addukt im Vergleich zu **33** den aktiveren Heck-Katalysator darstellt.

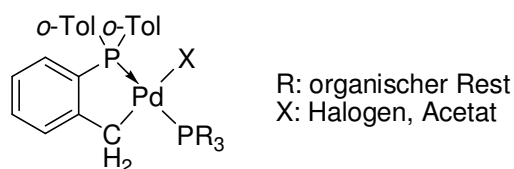
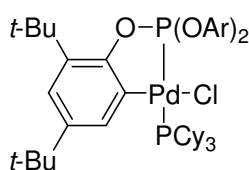
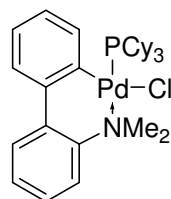


Abb. 6.4: Monomeres Phosphan-Addukt des Palladazyklus **33**.

Vergleichbare Strukturen wurden u.a. von Bedford *et al.*^[117,122] (**Abb. 6.5**, linke Bildhälfte) und Blaser *et al.*^[123] (**Abb. 6.5**, rechts) beschrieben.



Bedford 2001



Blaser 2002

Abb. 6.5: Beispiele für literaturbeschriebene palladazyklische Phosphanaddukte (Ar: 2,4-Di-*t*-butylphenyl).^[117,122,123]

Die in **Abb. 6.5** gezeigten Phosphan-Addukte weisen als Katalysatoren in C–C-Kreuzkupplungen wie der Heck- und der Suzuki-Reaktion höhere Aktivitäten und Produktivitäten auf als die entsprechenden zugrunde liegenden dimeren Palladazyklen.^[117,122,123]

Analoge Strukturen lassen sich generieren, wenn statt Phosphanen *N*-heterozyklische Carbene (NHCs) als Donor-Moleküle eingesetzt werden. Neben den Arbeiten von Nolan *et al.*^[124] (**Abb. 6.6** links; die gezeigten NHC-Addukte gestatten beispielsweise die Suzuki-Kupplung von Arylchloriden bei Raumtemperatur) sind hierbei insbesondere die von Herrmann *et al.* 2005 beschriebenen NHC-substituierten Phospha-Palladazyklen (**Abb. 6.6** rechts) zu erwähnen.^[125]

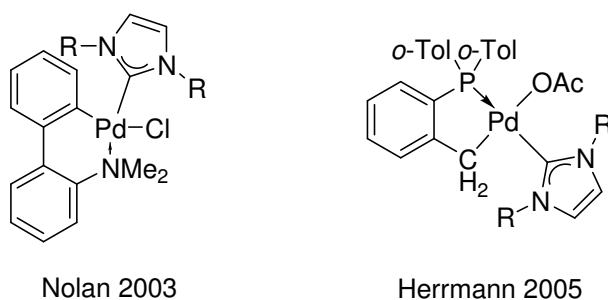


Abb. 6.6: Literaturbeschriebene palladazyklische NHC-Addukte (R = Mes).^[124,125]

Beide NHC-Palladium-Systeme verbinden die außergewöhnlich hohe Stabilität palladazyklischer Strukturen mit der starken σ -Donorfähigkeit der räumlich sehr anspruchsvollen NHC-Liganden und stellen auf diesem Wege robuste (Prä)Katalysatoren mit elektronenreichen Palladium-Zentren dar.^[124,125]

Die im Vergleich zu **33** deutlich gesteigerte Reaktivität der in **Abb. 6.6** gezeigten NHC-Addukte in der Heck-Vinylierung von Arylhalogeniden mit Styrol zeigt sich insbesondere an dem Umstand, dass der Salzzusatz (*Jeffrey-Bedingungen*^[118], 20 mol% *n*-Bu₄NBr) häufig unterbleiben kann. Dies wiegt umso schwerer, als das Ammoniumsalz nach erfolgter Umsetzung mitunter nur schwer vom gewünschten organischen Produkt abtrennbar ist. Mit 1.0 mol% des NHC-Addukts sind so bei der Umsetzung von *p*-Bromanisol bei 130 °C nach 14 Stunden maximal 79 % des entsprechenden Stilbens zugänglich, mit *p*-Chloracetophenon sind unter analogen Bedingungen nahezu quantitative Ausbeuten (97 %) erreichbar.^[125]

Im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen sollen Diphosphane mit Ferrocen-Grundgerüst dargestellt und auf ihre Eignung als Liganden in Heck-Kreuzkupplungsreaktionen hin untersucht werden. Eines der beiden Phosphoratome würde dabei stets mit Mesitylgruppen substituiert sein, wodurch sich bei Anwesenheit von Palladium(II)acetat palladazyklische Strukturen ausbilden sollten. Das zweite Phosphoratom, welches organische Gruppen mit unter-

schiedlichen elektronischen Eigenschaften tragen soll, sollte zur intramolekularen Koordination an das Pd-Zentrum in der Lage sein, wodurch unter Katalysebedingungen monomere Spezies des in **Abb. 6.7** gezeigten Typs gebildet würden.

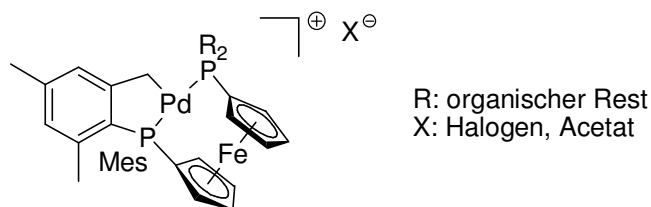


Abb. 6.7: Mögliches Ferrocen-basierendes phosphapalladazyklisches Phosphan-Addukt.

Hierbei soll hervorgehoben werden, dass Ferrocen-basierende Phospha-Palladazyklen in der Literatur bislang nicht beschrieben wurden. Ferner existieren keine Beispiele für intramolekulare palladazyklische Phosphan-Addukte.

Aufgrund ihres sehr modularen Baus sollten die zugrunde liegenden Ferrocenyl-Diphosphane einfach darstellbar sein und sich somit leicht an gegebene katalytische Herausforderungen anpassen lassen. Zudem lassen die vorgestellten Beispiele vermuten, dass es sich bei Verbindungen des in **Abb. 6.7** gezeigten Typs um effiziente (Prä)Katalysatoren für Heck-Kreuzkupplungsreaktionen handeln sollte.

6.2 Darstellung der Mesitylphosphan-substituierten Ferrocene 34a-d

6.2.1 Darstellung des 1-Brom-1'-di(2-mesityl)phosphanylferrocens 1d

Die Mesityl-substituierten Ferrocenyl-Diphosphane **34a-d** wurde ausgehend von 1,1'-Dibromferrocen anhand eines zweistufigen Syntheseprotokolls in Anlehnung an eine Vorschrift von Dong *et al.*^[27] dargestellt. Nach der Methode der sukzessiven Substitution der Bromatome wurde das dibromierte Ferrocen wie in **Abschnitt 2.2.2** beschrieben zunächst mit *n*-Butyllithium monolithiiert und die metallierte Spezies mit Chlordi(2-mesityl)phosphan zur Reaktion gebracht (**Abb. 6.8**).

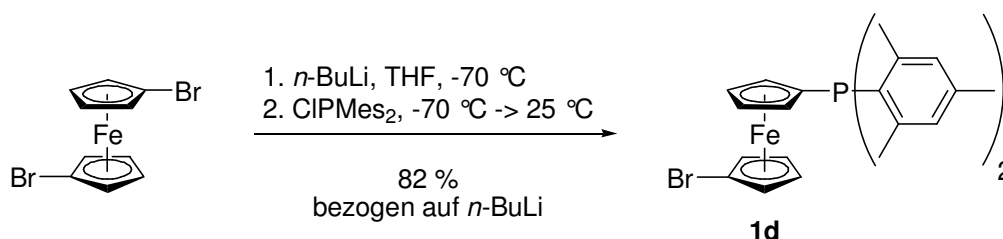


Abb. 6.8: Darstellung von 1-Brom-1'-di(2-mesityl)phosphanylferrocen **1d**.

Die Vorgehensweise zur Darstellung von **1d** hinsichtlich Reaktionstemperaturen und -zeiten sowie die verwendeten Stoffmengenäquivalente unterschieden sich dabei nicht von denen im Fall der 1-Brom-1'-phosphanylferrocene **1a-c**. Die Selektivität der Monometallierung wurde durch eine Reaktionsführung bei tiefer Temperatur (-70 °C anstelle von -25 °C bei Dong *et al.*)^[27] sichergestellt, die Bildung unerwünschter Nebenprodukte (siehe Abb. 6.9) konnte durch eine substöchiometrische Stoffmenge an *n*-Butyllithium (0.95 Eq. bezogen auf FcBr₂) sowie durch eine ausreichend lange Lithiierungszeit von einer Stunde vollständig unterdrückt werden.

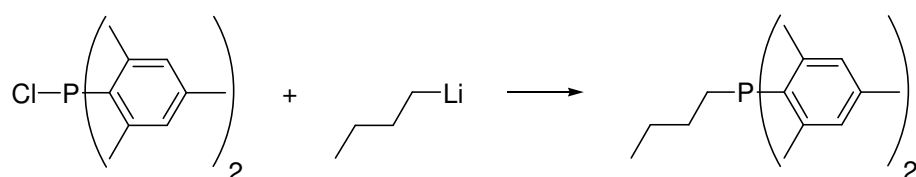


Abb. 6.9: Bildung von *n*-Butyldi(2-mesityl)phosphan als unerwünschte Nebenreaktion.

Verbindung **1d** wurde wie die bereits beschriebenen Moleküle **1a-c** säulenchromatographisch an Aluminiumoxid gereinigt. Unumgesetztes Dibromferrocen bzw. gebildete Hydrolyseprodukte wurden zunächst mit *n*-Hexan entfernt, anschließend wurde das gewünschte Produkt **1d** mit *n*-Hexan:Diethylether = 10:1 eluiert und in einer guten Ausbeute von 82 % (bezogen auf die Stoffmenge an eingesetztem *n*-BuLi) als dunkelgelber Feststoff erhalten.

6.2.2 Darstellung der Mesityl-substituierten Ferrocenyl-Diphosphane 34a-d

Ausgehend von **1d** wurden dann, ebenfalls durch Halogen-Metall-Austausch, die Mesityl-substituierten Ferrocenyl-Diphosphane **34a-d** dargestellt (Abb. 6.10).

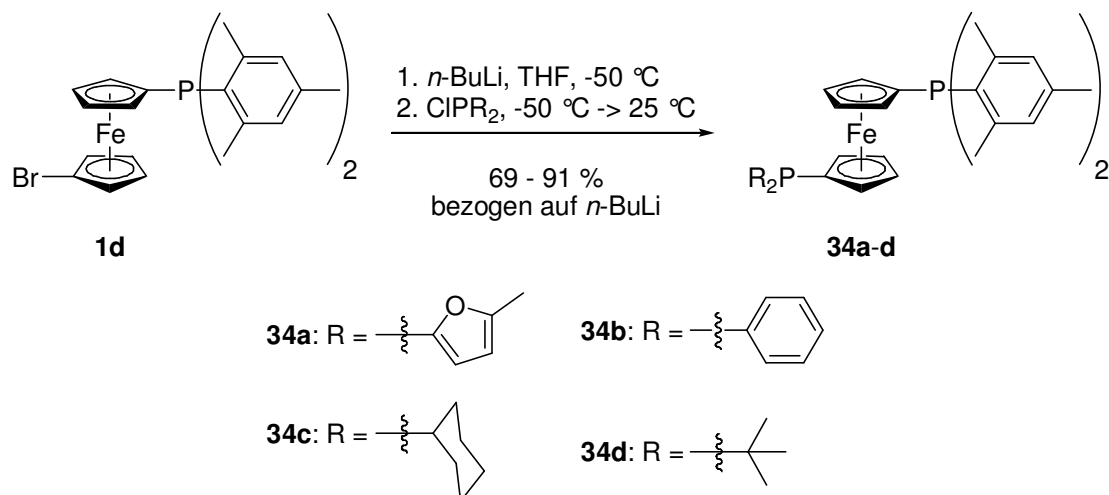


Abb. 6.10: Darstellung der Mesityl-substituierten Ferrocenyl-Diphosphane **34a-d**.

Hierzu wurde **1d** jeweils in Tetrahydrofuran gelöst und bei -50 °C langsam mit 0.95 Eq. *n*-Butyllithium versetzt. Die gebildete lithiierte Ferrocenylphosphan-Spezies wurde dann nach einer Stunde Rühren bei -50 °C mit 1.0 Eq. des jeweiligen Chlorphosphans umgesetzt. Als Phosphorkomponente kamen Chlordi-(5-(2-methylfuryl))- (**a**), Chlordiphenyl- (**b**), Chlordicyclohexyl- (**c**) und Chlordi(*t*-butyl)phosphan (**d**) zum Einsatz. Die dadurch zugänglichen Ferrocenyl-Diphosphate **34a-d** sollten sich insbesondere hinsichtlich der elektronischen Eigenschaften ihrer PR₂-Gruppe unterscheiden. Während Cyclohexyl- und *t*-Butyl-Substituenten einen ausgeprägten +I-Effekt ausüben und entsprechende Ferrocenylphosphate als starke σ -Donoren gelten, überwiegt bei Phenyl- und Furyl-Phosphanen der π -Akzeptor-Charakter (siehe hierzu **Abschnitt 3.3.1**). Vor allem letztere gelten üblicherweise als besonders elektronenarm.^[16a]

Nach Zugabe des Chlorphosphans wurde der jeweilige Reaktionsansatz auf 25 °C erwärmt, noch eine Stunde gerührt und anschließend am Ölpumpenvakuum eingeeengt. Die erhaltenen Rohprodukte wurden durch Säulenchromatographie an Aluminiumoxid gereinigt. Dabei wurde unumgesetztes **1d** bzw. gebildetes FcP(2-Mes)₂ mit *n*-Hexan:Diethylether = 10:1 entfernt, die gewünschten Diphosphate **34a-d** wurden mit Diethylether eluiert und in Ausbeuten von 69 % (**34d**) bis 91 % (**34b**) (bezogen auf *n*-Butyllithium) als Feststoffe erhalten (**Tabelle 6.1**).

Tabelle 6.1: Erhaltene Ausbeuten und Farben der Ferrocenyl-Diphosphate **34a-d**.

Verbindung	Ausbeute [%]	Farbe
34a	83	dunkelgelb
34b	91	gelb
34c	77	orange
34d	69	rot

Die Verbindungen **34a-d** sind in fester Form gut lager- und handhabbar, in sauerstoffhaltiger Lösung weisen sie jedoch gewisse Oxidationstendenzen auf. Diese nehmen entsprechend der Basizität ihrer Phosphoratome in der Reihe **a** < **b** < **c** < **d** zu.

6.3 Charakterisierung der Mesitylphosphan-substituierten Ferrocene

Die neu dargestellten Mesityl-substituierten Ferrocenyl-Diphosphate **34a-d** wurden IR-spektroskopisch, elementaranalytisch und umfangreich NMR-spektroskopisch untersucht.

Die Molekülstruktur des *t*-Butylphosphans **34d** konnte zusätzlich durch Anfertigung einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden.

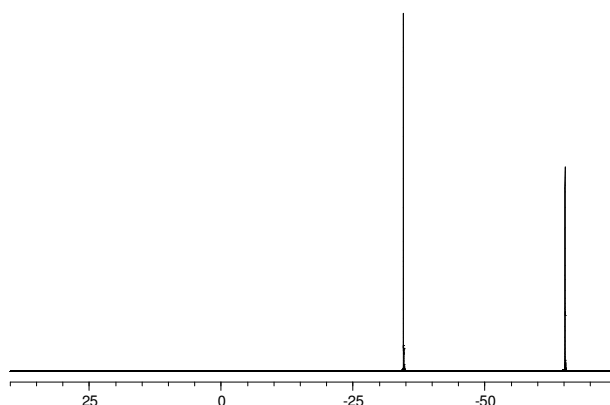
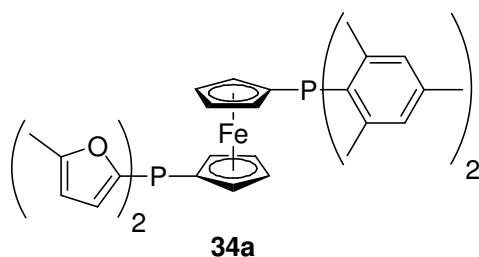
6.3.1 NMR-spektroskopische Charakterisierung von **34a-d**

Die NMR-spektroskopische Charakterisierung der Mesityl-substituierten Ferrocenyl-Diphosphane **34a-d** erfolgte durch Anwendung unterschiedlicher ein- und zweidimensionaler homo- und heteronuklearer NMR-Techniken. Auf diesem Wege konnten alle in den ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Moleküle **34a-d** auftretenden Signale ihren jeweils erzeugenden Atomen/Atomgruppen zugeordnet werden.

Sowohl Identität als auch Reinheit der neu dargestellten Verbindungen **34a-d** lassen sich bereits anhand ihrer $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren belegen. Entsprechend der beiden magnetisch jeweils nicht äquivalenten Phosphoratome beobachtet man für die Mesityl-substituierten Ferrocenyl-Diphosphane **34a-d** im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum stets zwei Resonanzsignale in einem Intensitätsverhältnis von 1:1. Die Signale der Mes_2P -Gruppen erweist sich dabei hinsichtlich ihrer jeweiligen chemischen Verschiebungen als unabhängig vom Zweitsubstituenten. Deren ^{31}P -NMR-Signale zeigen sich dagegen in hohem Maße von den jeweils angebundenen organischen Resten beeinflusst (**Abb. 6.11, Tabelle 6.2**).

Tabelle 6.2: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Verschiebungen der Diphosphane **34a-d**.

Verbindung	$\delta (\text{PMes}_2)$ [ppm]	$\delta (\text{PR}_2)$ [ppm]
34a	-34.6	-65.2
34b	-34.8	-16.9
34c	-34.7	-7.2
34d	-34.7	+27.7



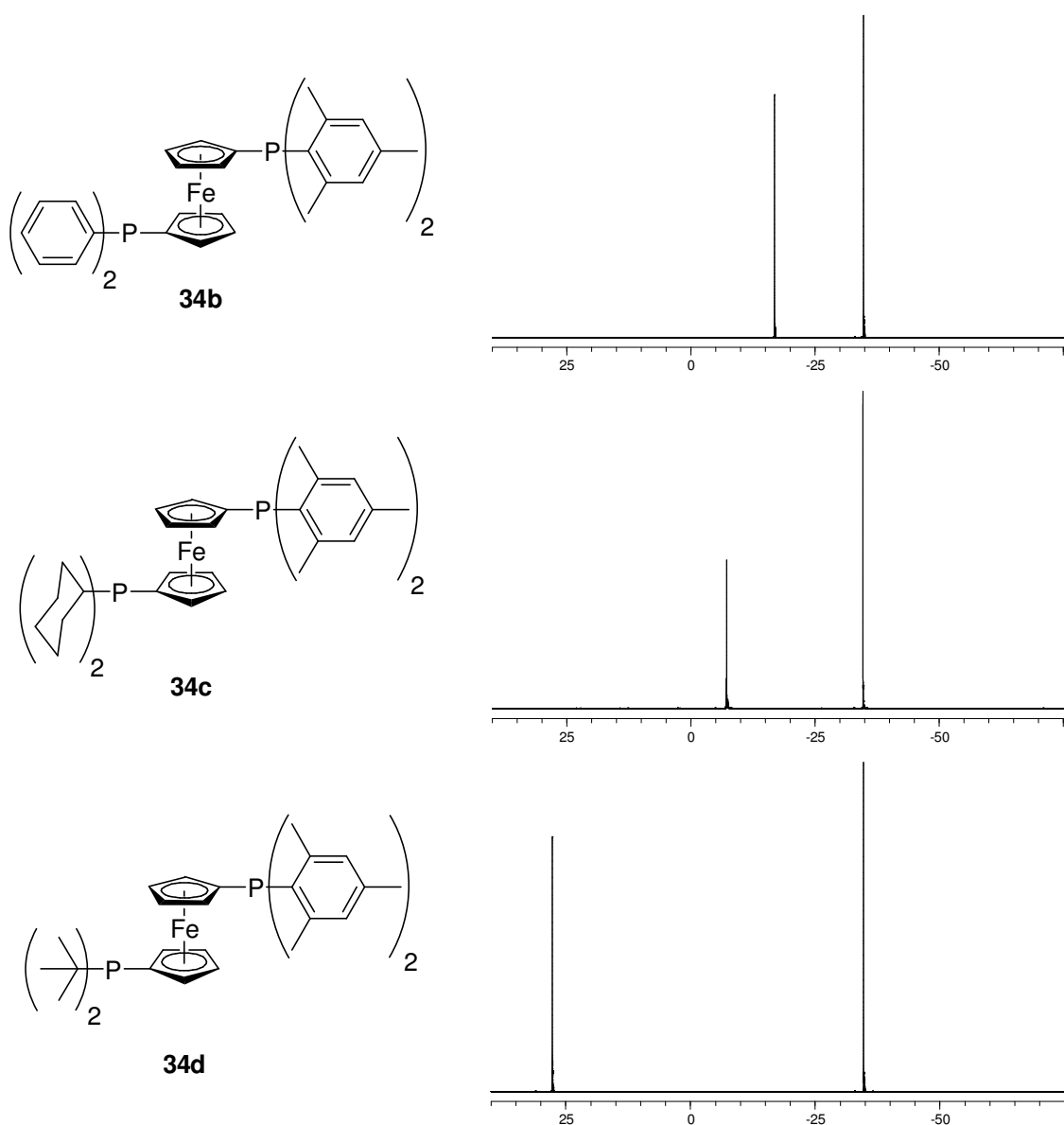


Abb. 6.11: Vergleichende Betrachtung der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Moleküle **34a-d** (202.53 MHz, CDCl_3).

So erzeugt der MeFur_2P -Substituent in **34a** erwartungsgemäß^[16a] ein Resonanzsignal bei vergleichsweise hohem Feld, während die $t\text{-Bu}_2\text{P}$ -Gruppe in **34d** demgegenüber um nahezu 100 ppm Tieffeld-verschoben erscheint. Insgesamt stimmen alle gefundenen Verschiebungswerte dabei gut mit denen strukturell vergleichbarer, literaturbekannter Ferrocenylphosphane überein.^[16,82]

Durch kombinierte Anwendung unterschiedlicher zweidimensionaler NMR-Techniken lassen sich ausgehend von den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Ferrocenyl-Diphosphane **34a-d** sukzessive die in den jeweiligen ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren auftretenden Signale zuordnen. Diese Vorgehensweise sei am Beispiel der t -Butylsubstituierten Verbindung **34d** verdeutlicht.

Da die Cyclopentadienylringe der Diphosphane **34a-d** hinsichtlich ihrer ^{31}P - ^1H -Kopplungen unabhängige AA'BB'X-Spinsysteme darstellen (mit $\text{X} = ^{31}\text{P}$; $\text{A}, \text{A}' = ^1\text{H}$, H_α ; $\text{B}, \text{B}' = ^1\text{H}$, H_β) und in diesem Zusammenhang keine Kopplungen zu Atomen des jeweils anderen Rings im Molekül auftreten, lassen sich die Signale im Ferrocenylbereich der ^1H -NMR-Spektren durch Aufnahme von ^1H - ^{31}P -long range-Korrelationsspektren (2D-HP-*gs*-HMBC) den einzelnen Ferrocenylringen zuordnen. Erwartungsgemäß weisen dabei lediglich die von den α -ständigen Wasserstoffatomen erzeugten Signale intensive Kreuzsignale (*cross peaks*) zu den jeweiligen Phosphorlinien auf (Abb. 6.12).

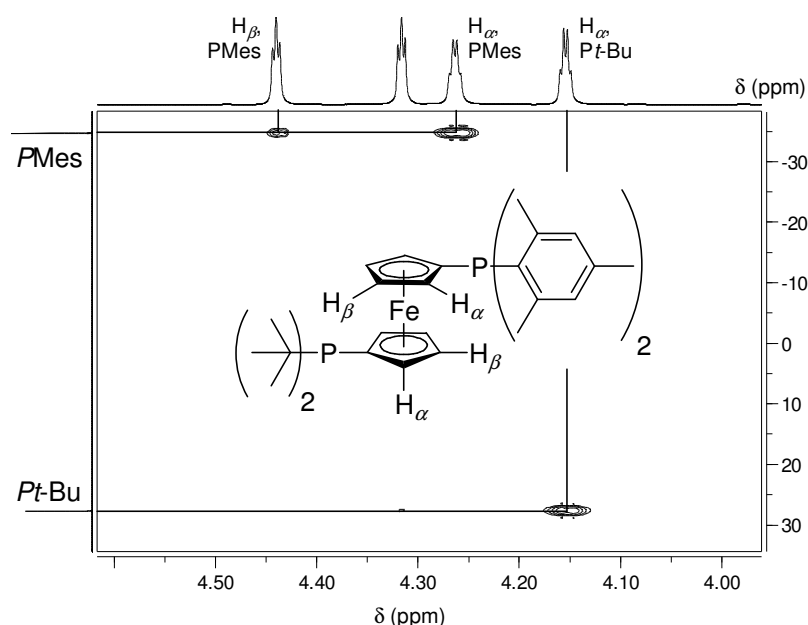


Abb. 6.12: Ausschnitt aus dem 2D-HP-*gs*-HMBC-Spektrum von **34d** (Ferrocenylbereich).

Folglich gelingt es in sehr einfacher Weise, die von den Wasserstoffatomen in α -Position zum Phosphorzentrum erzeugten Resonanzsignale ihren jeweiligen Atomen/Atomgruppen zweifelsfrei zuzuordnen. Im vorliegenden Beispiel zeigt sich, dass das zu hohem Feld verschobene H_α -Signal von den zur $\text{P}(t\text{-Bu})$ -Gruppe α -ständigen Protonen hervorgerufen wird, während das Tieffeld-verschobene H_α -Signal vom PMes-substituierten Cyclopentadienylring stammt. Da für diesen auch ein *cross peak* der β -H-Atome beobachtet werden kann, wäre im Fall des Moleküls **34d** eine Zuordnung aller vier Ferrocen-Signale bereits anhand des HP-*gs*-HMBC-Spektrums möglich.

Zur zusätzlichen Absicherung bzw. für den Fall, dass keine Kreuzsignale für die β -Wasserstoffe auftreten, empfiehlt sich die Aufnahme eines 2D-HH-*gs*-COSY-Spektrums (Abb. 6.13).

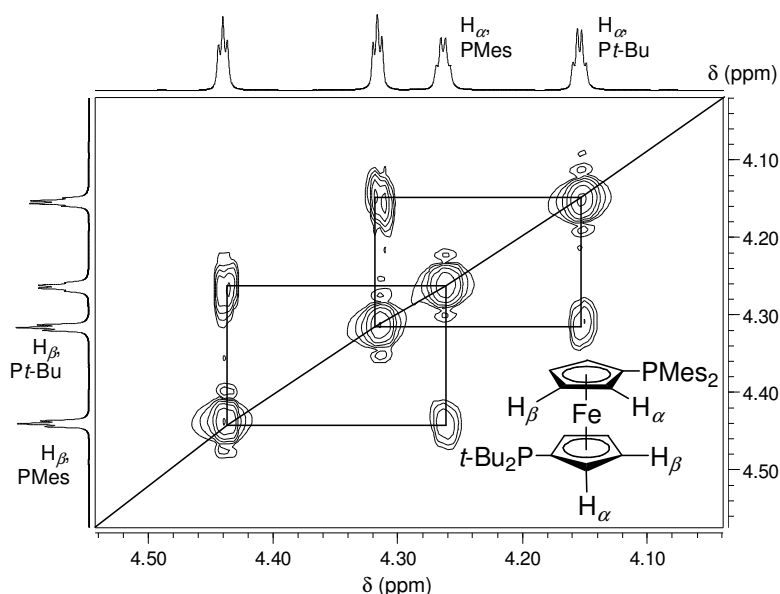


Abb. 6.13: Ferrocen-Bereich des 2D-HH-*gs*-COSY-Spektrums von **34d**.

Das Signal der zur Mes_2P -Gruppe α -ständigen Protonen weist dabei erwartungsgemäß einem *cross peak* mit dem am weitesten Tieffeld-verschobenen Ferrocenylsignal (β -H, PMes) auf, während das der Wasserstoffatome in α -Stellung zum $t\text{-Bu}_2\text{P}$ -Substituenten einen *cross peak* mit dem noch verbleibenden Signal, welches folglich von den entsprechenden β -Protonen hervorgerufen wird, liefert. Die anhand des HH-*gs*-COSY-Spektrums getroffene Zuordnung der ^1H -NMR-Signale im Ferrocenylbereich von **34d** stimmt folglich mit der, die sich aus dem HP-*gs*-HMBC-Spektrum ergibt, überein. Die ^1H -NMR-Spektren der übrigen Mesityl-substituierten Ferrocenyl-Diphosphane **34a-c** wurden auf analogem Wege ausgewertet.

Ein Vergleich der ^1H -NMR-Spektren von **34a-d** zeigt dabei, dass diese erwartungsgemäß gewisse Gemeinsamkeiten aufweisen. So finden sich neben dem für unsymmetrisch substituierte Ferrocenyl-Diphosphane typischen Signalsatz - vier virtuelle Triplets, von welchen zwei aufgrund der Kopplung zum ^{31}P -Atomkern eine zusätzliche Aufspaltung aufweisen - stets drei Signale für die Mesityl-Gruppen im Intensitätsverhältnis von 6:3:2. Ein Dublett mit einer relativen Intensität von 2 wird von den aromatischen Mesityl-Protonen erzeugt und liegt im Tieffeld-Bereich der Spektren (um 6.8 ppm). Die drei Methylgruppen liefern aufgrund der Molekülsymmetrien jeweils zwei Signale, welche zu hohem Feld verschoben sind (um 2.0 ppm) und nahezu isochron erscheinen.

Die übrigen Resonanzsignale in den ^1H -NMR-Spektren von **34a-d** werden von den jeweiligen organischen Resten am zweiten Phosphoratom hervorgerufen und erweisen sich als höchst charakteristisch. Am einfachsten lässt sich dabei das Spektrum von **34d** interpretieren, da dessen Zweitsubstituent lediglich ein zusätzliches Signal liefert: die $t\text{-Bu}_2\text{P}$ -Gruppe erzeugt ein intensitätsstarkes Dublett um 1.0 ppm ($^3J_{\text{PH}} = 11.3 \text{ Hz}$) (**Abb. 6.14**).

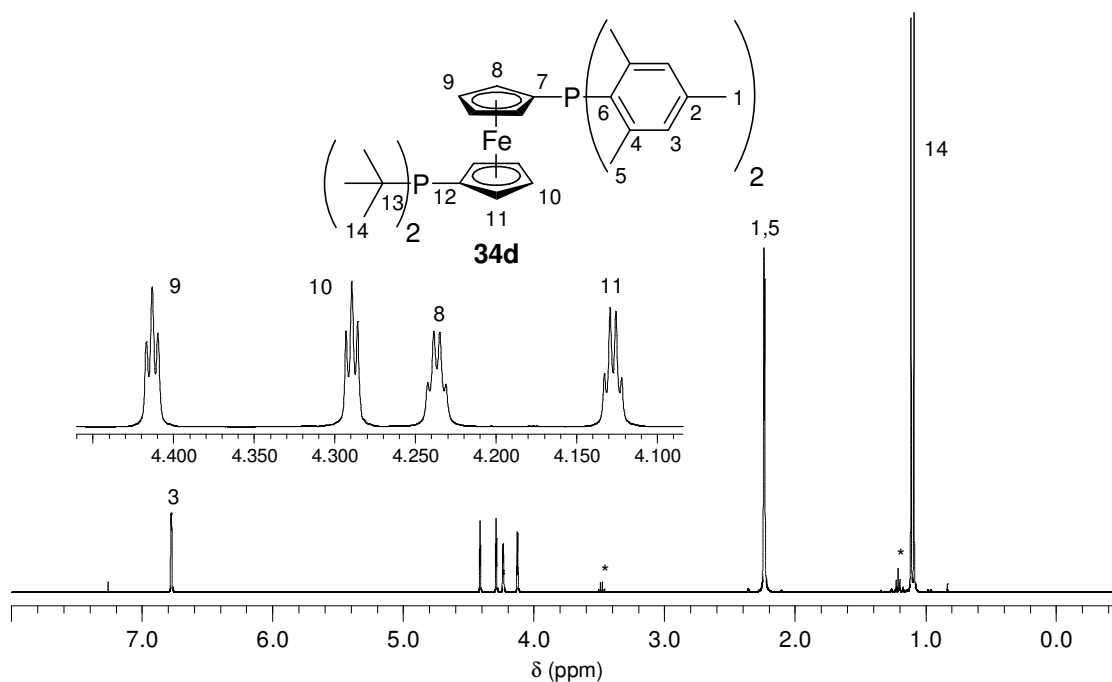


Abb. 6.14: ^1H -NMR-Spektrum des *t*-Butyl-Diphosphans **34d** (500.3 MHz, CDCl_3); *) Et_2O .

Die Methylfuryl-Substituenten von **34a** erkennt man im ^1H -NMR-Spektrum am Auftreten dreier, voneinander isolierter Signale. Neben einem Dublett für die Methylgruppe am Furylrest um 2.2 ppm sind dies zwei zu tiefem Feld verschobene Dubletts-von-Dubletts-von-Quartetts. Letztere werden von den beiden aromatischen Methylfurylprotonen erzeugt und erhalten ihre Signalform durch bis zu fünf Bindungen weit reichende HH-Kopplungen (**Abb. 6.15**).

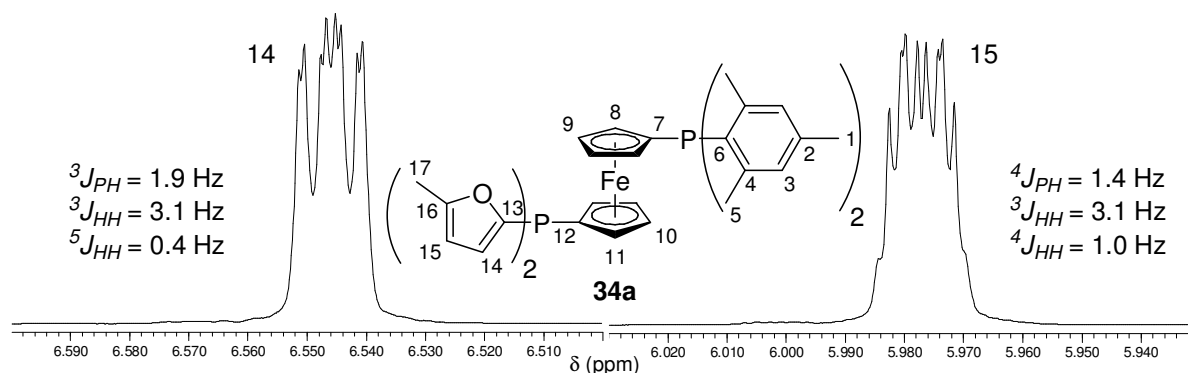


Abb. 6.15: Aromatische Furylsignale im ^1H -NMR-Spektrum von **34a** (500.3 MHz, CDCl_3).

Im Gegensatz zu den Verbindungen **34a** und **34d** liefern die organischen Resten der Phenyl- (**34b**) wie auch das Cyclohexyl-substituierten Diphosphane (**34c**) in den entsprechenden ^1H -NMR-Spektren keine isolierten Signale, sondern Signalbereiche. Im Fall von **34b** ist dieser ca. 0.1 ppm breit und erscheint bei tiefem Feld (um 7.3 ppm), während er bei **34c** mit nahezu 1 ppm Breite zwischen 1 und 2 ppm beobachtet wird.

Individuelle Zuordnungen sind aufgrund von Signalüberschneidungen in beiden Fällen kaum möglich.

Entsprechend ihrer Struktur und Symmetrie enthalten die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Mesityl-substituierten Ferrocenyl-Diphosphane **34a-d** zwischen 14 und 18 Signale, die teilweise durch Spin-Spin-Kopplung mit dem ^{31}P -Atomkern aufgespalten sind.

In allen Fällen stammen dabei jeweils sechs Resonanzsignale von den Mesitylresten (zwei zu hohem, vier zu tiefem Feld verschoben) sowie vom Ferrocenyl-Grundgerüst. Die Zuordnung der aromatischen Mesityl-Signale kann dabei anhand der unterschiedlichen Intensitäten und PC-Kopplungskonstanten erfolgen (**Abb. 6.16**).

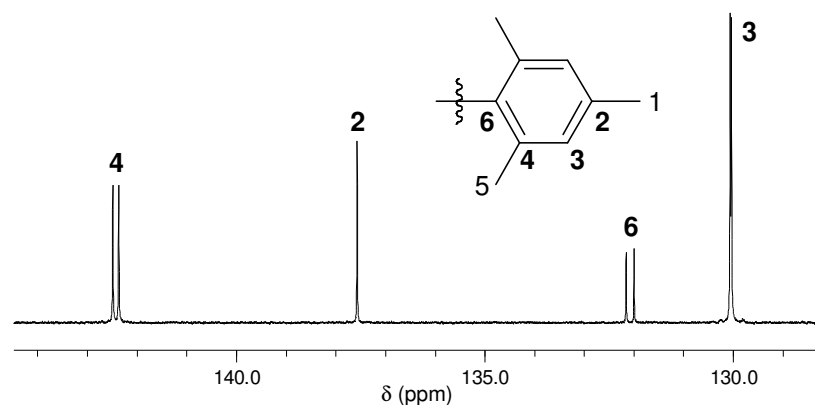


Abb. 6.16: Zuordnung der aromatischen $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Mesityl-Signale am Beispiel von **34c** (125.81 MHz, CDCl_3).

Die Signale der beiden *ipso*-Kohlenstoffatome C-2 und C-6 lassen sich aufgrund ihrer geringeren Intensitäten klar von denen, die von C-3 und C-4 hervorgerufen werden, unterscheiden. Im Gegensatz zum Resonanzsignal von C-6 ist für das von C-2 aufgrund der Entfernung zum Phosphoratom ($^4J_{\text{PC}}$) üblicherweise keine PC-Kopplung mehr zu erwarten. Die Signale der Kohlenstoffe C-3 und C-4 können ebenfalls anhand ihrer Aufspaltungen zuordnet werden. Im vorliegenden Fall sind für die $^2J_{\text{PC}}$ -Kopplungskonstante Beträge ≥ 15 Hz zu erwarten, während die $^3J_{\text{PC}}$ -Kopplungskonstante deutlich kleinere Werte ≤ 5 Hz annehmen sollte. Die getroffene Zuordnung gilt in gleichem Maße für alle vier Ferrocenyl-Diphosphane **34a-d**. Die jeweiligen Signallagen zeigen sich invariant hinsichtlich des Zweitsubstituenten und liegen stets bei nahezu identischen Werten.

Die Interpretation des Ferrocenylbereichs der $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **34a-d** gelingt am einfachsten durch Anwendung von 2D-HC-*gs*-HSQC-NMR-Techniken. Dies ist am Beispiel des *t*-Butyl-substituierten Diphosphans **34d** verdeutlicht (**Abb. 6.17**).

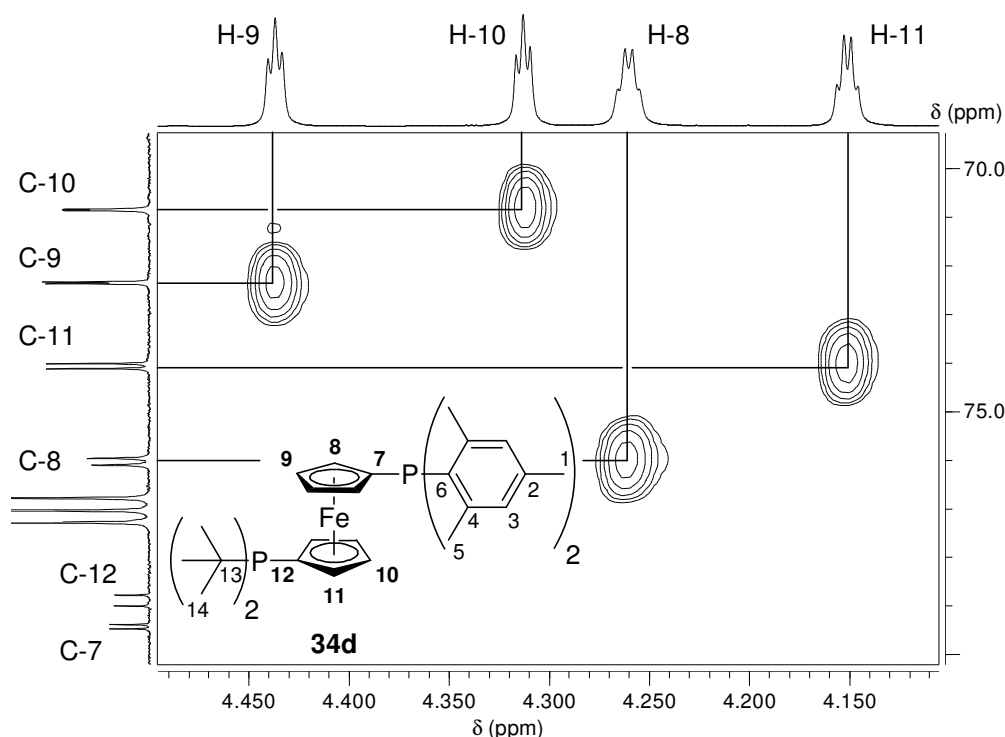


Abb. 6.17: Ausschnitt aus dem 2D-HC-*gs*-HSQC-Spektrum von **34d** (Ferrocenylbereich).

Anhand des 2D-HC-*gs*-HSQC-Spektrums von **34d** wird deutlich, dass der zu höherem Feld verschobene Signalsatz dem *t*-Butylphosphan-substituierten Ferrocenylring zuzuordnen ist (C-10, C-11). Die Resonanzsignale, welche vom Mes₂P-tragenden Cyclopentadienylring stammen, liegen dagegen jeweils bei tieferem Feld (C-8, C-9). Generell fallen auch hier die $^2J_{PC}$ -Kopplungskonstanten (C-8, C-11) stets größer aus als diejenigen für die $^3J_{PC}$ -Kopplung (C-9, C-10).

Die Zuordnung der beiden *ipso*-Kohlenstoffatome C-7 und C-12 des Diphosphans **34d** erfolgte durch Vergleich mit den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **34a-c**. Da sich die Signale des Mes₂P-Cyclopentadienylrings von **34a-d** hinsichtlich Signallage und -aufspaltung jeweils nur unwesentlich unterscheiden, lässt sich das Signal von C-12 hiervon leicht abgrenzen (**Abb. 6.18**).

Die Zuordnung der Resonanzsignale im Hochfeld-Bereich des $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums von **34d** (hervorgerufen durch die *t*-Butyl- sowie die (Mesityl-)Methyl-Gruppen) erfolgte ebenfalls anhand des HC-*gs*-HSQC-Spektrums. Die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Diphosphane **34a-c** wurden auf analoge Weise ausgewertet. Mit den beschriebenen Methoden gelang es dabei in jedem Fall, die Resonanzen ihren erzeugenden Atomen/Atomgruppen zuzuordnen.

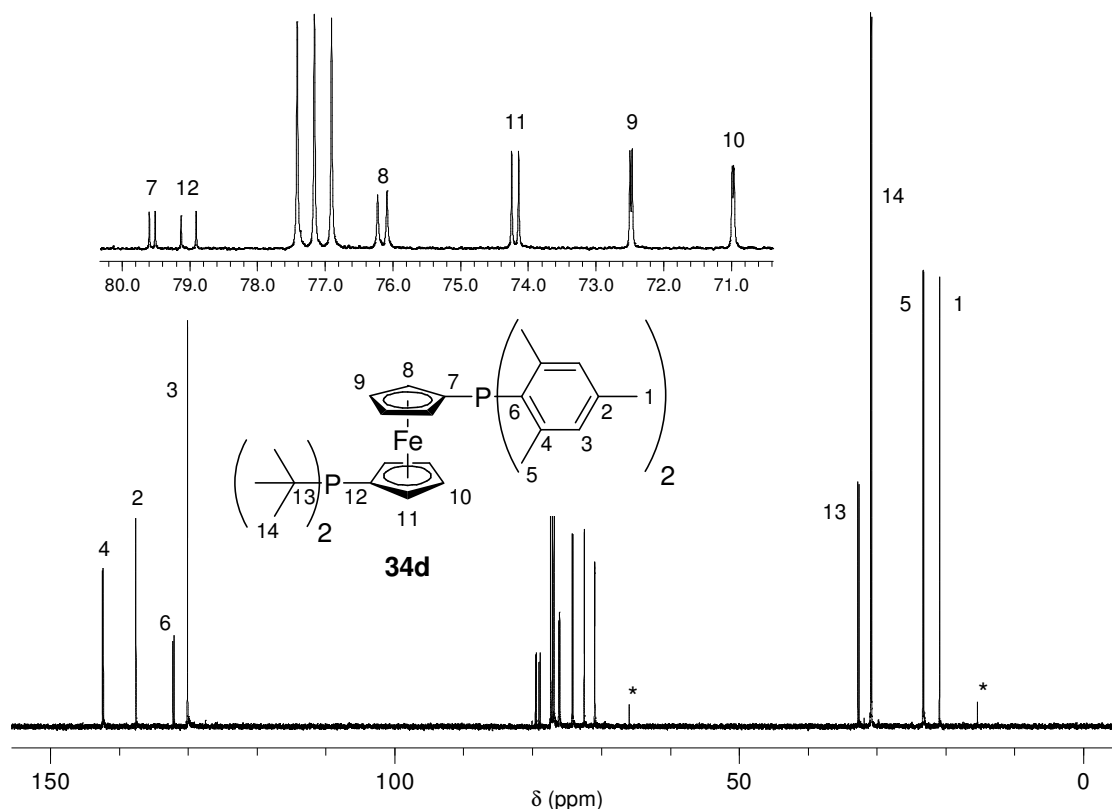


Abb. 6.18: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **34d** (125.81 MHz, CDCl_3); *) Et_2O .

6.3.3 Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **34d**

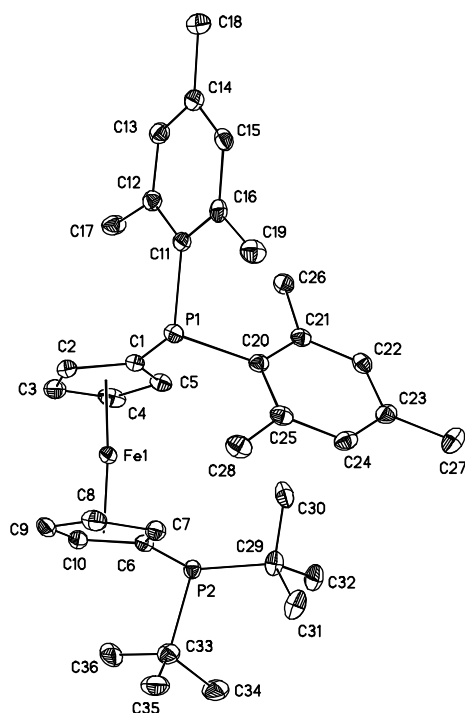


Abb. 6.19: Festkörperstrukturen (ORTEP-Darstellung) des Moleküls **34d**. Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Thermische Ellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit.

Durch Übersichten einer Chloroform-Lösung des Moleküls **34d** mit *n*-Hexan bei -30 °C in konnten Kristalle erhalten werden, die den Anforderungen einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse genügten, die Festkörperstruktur ist in **Abb. 6.19** gezeigt.

Das *t*-Butylphosphan **34d** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$, das Eisenatom ist annähernd linear (174.73 °) durch die Zentroiden der Cyclopentadienyl-Liganden koordiniert. Die mittleren Bindungslängen der Zentroiden der Cyclopentadienyl-Substituenten zum Fe-Zentrum sind nahezu identisch (Fe1-D1 = 1.660 Å, Fe1-D2 = 1.654 Å). Der Winkel P1-Fe1-P1 beträgt 105.74 °, die Cyclopentadienylringe sind um 38.43 ° gegeneinander verdreht, was weitestgehend einer *gauche-staggered*-Konformation (36 °) entspricht.

Insgesamt zeigt die Festkörperstruktur des Moleküls **34d** keine auffälligen Besonderheiten.

6.4 Katalytische Untersuchungen zur Heck-Reaktion

Die neu dargestellten Mesityl-substituierten Ferrocenyl-Diphosphate **34a-d** sollten auf ihre Eignung in der Palladium-vermittelten Heck-Kreuzkupplungsreaktion für die Synthese verschiedener Zimtsäureester untersucht werden.

6.4.1 Umsetzung von Iodbenzol mit *t*-Butylacrylat

Als Testreaktion wurde zunächst die Umsetzung von Iodbenzol mit *t*-Butylacrylat zum *E*-konfigurierten *t*-Butylcinnamat gewählt. Als Base wurde hierfür das tertiäre Amin *i*-Pr₂NEt eingesetzt (**Abb. 6.20**).

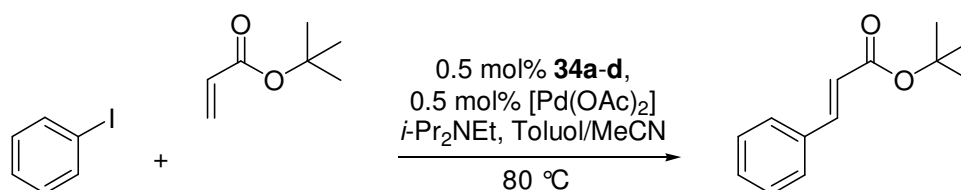


Abb. 6.20: Testreaktion zur Heck-Kreuzkupplung: Umsetzung von Iodbenzol mit *t*-Butylacrylat.

Typischerweise wurden dabei 3.0 mmol des Iodaromaten umgesetzt, wobei sowohl das Acrylat wie auch die Base in leichtem Überschuss vorlagen (je 1.1 Eq.). Der (Prä)Katalysator wurde in allen Fällen *in-situ* generiert.

Hierzu wurden stets 0.5 mol% Palladium(II)acetat (bezogen auf die Stoffmenge an PhI) mit einer äquimolaren Menge des jeweiligen Diphosphans **34a-d** in fünf mL Acetonitril gelöst und wenige Minuten im auf 80 °C temperierten Ölbad gerührt. Dabei färbte sich die anfäng-

lich orange Lösung sukzessive dunkler. Nachdem visuell keine Farbvertiefung mehr wahrnehmbar war (nach ca. drei bis fünf Minuten), wurde die Katalysatorlösung auf 25 °C abgekühlt, im Inertgasgegenstrom mit den Substraten, der Base, dem internen Standard (üblicherweise 1.0 mmol Acetylferrocen bzw. 1.5 mmol Acenaphthen) und 10 mL Toluol versetzt und erneut auf 80 °C erwärmt. Um neben der Produktivität auch die Aktivität der Katalysatorsysteme beurteilen zu können, wurden Zeit-Umsatz-Kurven aufgenommen. Hierzu wurde den Katalyseansätzen nach definierten Zeitintervallen Proben (Volumen jeweils ca. 0.5 mL) entnommen, diese aufgearbeitet und die erhaltenen Umsätze NMR-spektroskopisch bestimmt.

Die Präparation der Proben wurde dabei folgendermaßen durchgeführt:

Die in kleinen Rundkolben abgefüllten Probelösungen wurden zunächst am Ölpumpenvakuum zur Trockene eingeeengt. Die jeweils zurückbleibenden Feststoffe wurden dann mit ca. 1.0 mL Tetrachlorkohlenstoff versetzt und so lange mit Ultraschallbad behandelt, bis eine homogene Suspension erhalten wurde. Nachdem sich die ungelösten Salze weitgehend abgesetzt haben, wurde die überstehende Lösung abpipettiert und durch eine Schicht Glaswolle filtriert. Von dem Filtrat wurden jeweils ca. 0.3 - 0.5 mL in ein NMR-Röhrchen gefüllt, mit 0.3 - 0.4 mL d^1 -Chloroform verdünnt und die Proben ^1H -NMR-spektroskopisch vermessen. Die Bestimmung der Umsätze erfolgte dann durch Integration geeigneter Signale (vergleiche hierzu auch **Kapitel 5.4**). Alle vorgestellten Ergebnisse wurden stets durch Aufnahme mindestens einer weiteren, von der ersten unabhängigen Messreihe, abgesichert.

Um zunächst den Einfluss des „variieren Phosphans“ der Diphosphane **34a-d** auf die Heck-Reaktion zu bestimmen, wurden unter ansonsten identischen Bedingungen Katalyseexperimente mit jeweils einem der vier Liganden durchgeführt. Dabei sollte durch wiederholte Probenentnahme innerhalb eines Zeitraums von acht Stunden die Aktivitäten untersucht werden, die Gesamtumsätze wurden dann nach 22 Stunden bestimmt (siehe **Tabellen 6.3** und **6.4** sowie **Abb. 6.21**).

Tabelle 6.3: Vergleich der mit **34a-d** nach zwei und sechs Stunden erzielten Umsätze bei der Kupplung von Iodbenzol mit *t*-Butylacrylat.

Verbindung	Umsatz nach 2 h [%]	Umsatz nach 6 h [%]	$\Delta(2 \text{ h} - 6 \text{ h})$ [%]
34a	34.5	41.0	6.5
34b	39.5	51.0	10.5
34c	47.5	73.0	25.5
34d	quantitativ	---	---

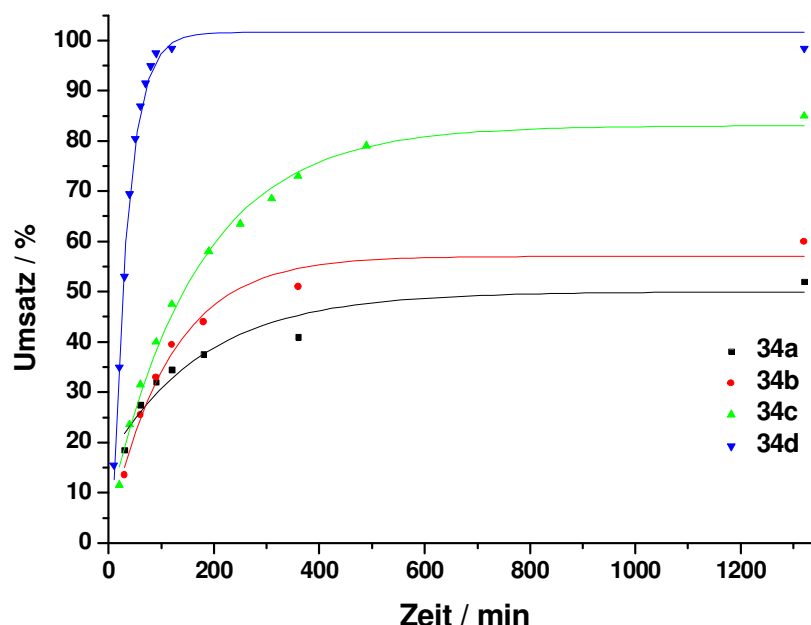


Abb. 6.21: Zeit-Umsatz-Kurven der Ferrocenyl-Diphosphane **34a-d** (jeweils 0.5 mol% **34** und 0.5 mol% $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$, Reaktionstemperatur 80°C).

Anhand der erhaltenen Ergebnisse wird deutlich, dass sich die Aktivitäten und Produktivitäten, die mit den Molekülen **34a-d** bei der Heck-Kupplung von Iodobenzol erzielbar waren, deutlich unterscheiden. Die Reaktivität nimmt dabei in der Reihe **34a** < **34b** < **34c** < **34d** so stark zu, dass mit dem *t*-Butylphosphan **34d** bereits nach zwei Stunden quantitative Umsetzung verzeichnet werden konnte, während **34a** in gleicher Zeit lediglich 34.5 % des eingesetzten Halogenaromaten zur Reaktion brachte (**Tabelle 6.3**).

Bei vergleichender Betrachtung der Umsatzwerte, die jeweils nach zwei und sechs Stunden erreicht wurden, zeigt sich ferner, dass mit zunehmender Basizität bzw. σ -Donorstärke der variierten Phosphangruppe, d. h. von **34a** nach **34c**, die Stabilität der gebildeten katalytisch aktiven Spezies bedeutend steigt (siehe **Tabelle 6.3**). So bricht die Aktivität im Fall der nur schwach basischen Methylfuryl-Verbindung **34a** bereits nach ca. zwei Stunden fast vollständig ein, in den darauf folgenden vier Stunden werden lediglich noch 6.5 % Umsatzzuwachs beobachtet. Dagegen setzt **34c** mit seiner basischen Cyclohexylphosphan-Gruppe in gleicher Zeit noch 25.5 % des Iodobenzols um.

Diese Tendenz der Katalysatordeaktivierung, die auf die unterschiedlichen Stabilitäten bzw. Langlebigkeiten möglicherweise gebildeter phosphapalladazyklischer Phosphan-Addukte zurückzuführen sein könnte (siehe **Abschnitt 6.1**, entsprechende Addukte sollten umso stabiler sein, je stärker σ -donierend das eingesetzte Phosphan ist), zeigt sich besonders deutlich anhand der Umsätze, die nach 22 Stunden Reaktionszeit erhalten wurden (**Tabelle 6.4**).

Tabelle 6.4: Vergleich der mit **34a-c** nach 22 Stunden erhaltenen Produktivitäten bei der Kupplung von Iodbenzol mit *t*-Butylacrylat.

Verbindung	Umsatz [%]	TON
34a	52	104
34b	60	120
34c	85	170

Während mit **34c** insgesamt noch gute bis sehr gute Umsätze zugänglich waren, zeigten sich **34b** und insbesondere **34a** mit 60 bzw. 52 % eher enttäuschend, zumal hierbei lediglich ein Umsatzniveau erreicht wird, welches selbst mit traditionellen Systemen wie $[\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{PPh}_3]$ zugänglich ist.^[100] Auch die von Boyes und Butler vorgestellten, Di(*i*-propyl)phosphanylferrocen-basierenden Systeme (siehe auch **Abschnitt 5.1.2**) zeigen sich demgegenüber deutlich überlegen (quantitative Umsetzung von Iodbenzol mit Methylacrylat zum entsprechenden Zimtsäureester bei 80 °C und 1.0 mol% $[\text{Pd}]$).^[45a]

Da sich lediglich das *t*-Butylphosphan **34d** hinsichtlich der damit erzielten Aktivitäten und Produktivitäten deutlich von den übrigen Verbindungen **34a-c** abhebt, wurden alle weiteren Untersuchungen auf **34d** beschränkt.

6.4.2 Umsetzung von Bromaromaten mit Acrylaten

Nach den Studien zur Kupplung von Iodbenzol mit *t*-Butylacrylat nach Heck sollte im Weiteren untersucht werden, in wie weit **34d** auch zur Aktivierung deutlich unreaktiverer Bromaromaten eingesetzt werden kann. In Analogie zu der in **Abschnitt 6.4.1** beschriebenen Vorgehensweise wurde dazu zunächst die Umsetzung von Brombenzol, welches ebenfalls mit *t*-Butylacrylat zum *E*-*t*-Butylcinnamat gekuppelt werden sollte, gewählt (**Abb. 6.22**).

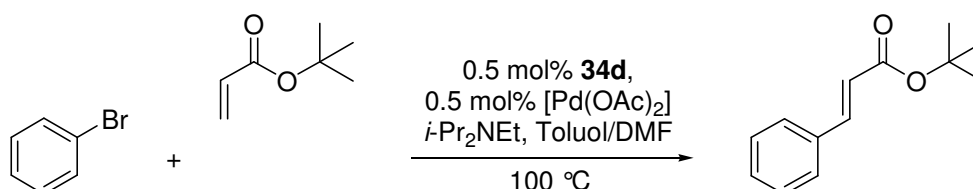


Abb. 6.22: Testreaktion zur Heck-Reaktion: Umsetzung von Brombenzol mit *t*-Butylacrylat.

Die Reaktionsbedingungen wurden, verglichen mit denen zur Umsetzung von Iodbenzol, an zwei Stellen den Erfordernissen angepasst. So wurde einerseits die Reaktionstemperatur auf-

grund der deutlich geringeren Heck-Reaktivität der Bromaromaten von 80 °C auf 100 °C erhöht, was zur Folge hatte, dass die polare Lösungsmittelkomponente Acetonitril wegen des zu niedrigen Siedepunkts gegen das höher siedende Dimethylformamid ausgetauscht wurde. Andererseits sollte nun zur Umsatzbestimmung statt des im Fall der Katalyseexperimente mit Iodobenzol teilweise noch verwendeten Acetylferrocens ausschließlich auf Acenaphthen als interner Standard zurückgegriffen werden. Acenaphthen ist aufgrund der Abwesenheit funktioneller Gruppen deutlich inerte als das Ferrocenderivat und würde darum auch unter weniger milden Reaktionsbedingungen keine Nebenreaktionen auslösen. Um eine sublimative Abtrennung des im Vergleich zu Acetylferrocen deutlich flüchtigeren Acenaphthens zu verhindern, mussten jedoch alle entnommenen Probelösungen ohne äußere Wärmezufuhr (Wasserbad oder Heißluftfön) von flüssigen Bestandteilen befreit werden. Alle weiteren Parameter blieben unverändert, und auch die Generierung des (Prä)Katalysators, die Probenentnahme und -aufarbeitung sowie die Bestimmung der Umsätze wurde wie in **Abschnitt 6.4.1** beschrieben durchgeführt. Da im vorliegenden Fall zunächst keine klare Vorstellung von der Geschwindigkeit der Brombenzol-Umsetzung bestand, wurde die erste Probe nach einer Stunde entnommen. Nach NMR-spektroskopischer Auswertung zeigte sich allerdings, dass das eingesetzte Brombenzol bereits quantitativ ($\geq 98.5\%$) zum Zimtsäureester umgesetzt war. Um mögliche Fehler auszuschließen, wurde die Reaktion unter identischen Bedingungen wiederholt, und auch hier konnte nach einer Stunde eine vollständige Umsetzung erreicht werden. Daher wurden die Proben nun in deutlich kürzeren Zeitabständen entnommen (**Abb. 6.23**).

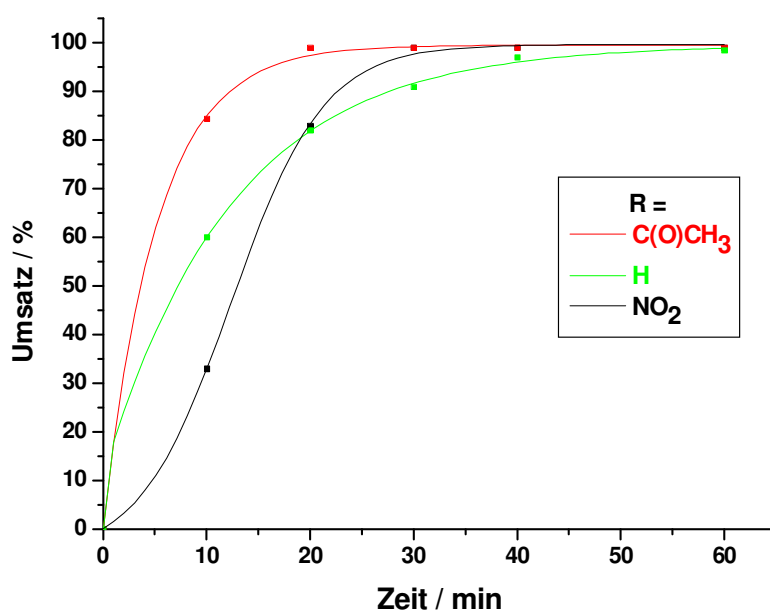


Abb. 6.23: Zeit-Umsatz-Kurven der Olefinierung von *p*-Nitrobrombenzol, *p*-Bromacetonphenon und Brombenzol mit **34d** (jeweils 0.5 mol% [**34d**/Pd(OAc)₂], 100 °C).

Abb. 6.23 zeigt die hierbei erhaltenen Ergebnisse sowie die zum Vergleich angegebenen Zeit-Umsatz-Kurven für die Umsetzung der beiden aktivierten Bromaromaten *p*-Nitrobrombenzol und *p*-Bromacetophenon. Erwartungsgemäß erfolgt die Umsetzung der aktivierten Substrate deutlich schneller als die des Brombenzols (eine Stunde). So bewirkt die Einführung des Nitro-Substituenten eine Beschleunigung der Reaktion um den Faktor zwei (quantitativer Umsatz nach 30 Minuten), im Fall des Acetyl-Substituenten wird die vollständige Umsetzung drei Mal so schnell erreicht (nach 20 Minuten). Verglichen mit ausgesuchten Daten aus der Literatur erfolgt insbesondere die Vinylierung von Brombenzol mit **[34d/Pd(OAc)₂]** äußerst effizient (**Tabelle 6.5**).

Tabelle 6.5: Literaturdaten für die Heck-Olefinierung von Brombenzol;

*) + 20 mol% TBAB.

Eintrag	Literatur-zitat	Olefin	[Pd]	Temperatur [°C]	Reaktionszeit [h]	Umsatz [%]
1	[114a,116]	<i>n</i> -Butylacrylat	1.0 mol%	140	48	96
2	[125]	Styrol	1.0 mol%	130	14	40
3	[126]	Methylacrylat	0.5 mol% ^{*)}	130	24	49
4	[126]	Styrol	0.2 mol%	160	3.5	96
5	[127]	<i>n</i> -Butylacrylat	0.1 mol%	145	14	92
6	---	<i>t</i> -Butylacrylat	0.5 mol%	100	1	≥ 98.5

Während die Umsetzung von Brombenzol mit *n*-Butylacrylat mit dem Herrmann-Beller-Palladazyklus **33** selbst bei 140 °C und 1.0 mol% [Pd] erst nach 48 Stunden annähernd quantitativ erfolgt (Eintrag 1),^[114a,116] sind mit dem entsprechenden NHC-Addukt (**Abb. 6.24** links) nach 14 Stunden immerhin 40 % des Kupplungsprodukts zugänglich (Eintrag 2).^[125]

Hervorzuheben ist dabei allerdings, dass als Olefinkomponente das im Vergleich zu Acrylaten reaktivere Styrol verwendet wird.^[125] Mit dem von Najera *et al.* vorgestellte Oxim-basierenden dimere Palladazyklus (**Abb. 6.24** Mitte) werden bei der Heck-Olefinierung von Brombenzol mit Methylacrylat mit 0.5 mol% [Pd] selbst unter *Jeffrey*-Bedingungen^[118] bei 130 °C nach 24 Stunden nur 49 % Umsatz erreicht (Eintrag 3),^[126] mit Styrol können dagegen mit lediglich 0.2 mol% [Pd] und ohne die Zugabe von Tetra-*n*-butylammoniumbromid (TBAB) bei 160 °C nach 3.5 Stunden 96 % Umsatz erhalten werden (Eintrag 4).^[126]

Als besonders interessant erweist sich der Vergleich der mit **[34d/Pd(OAc)₂]** erhaltenen Ergebnisse mit denen, die mit (Prä)Katalysatoren des in **Abb. 6.24** rechts aufgeführten Typs

erzielt werden konnten (Eintrag 5).^[127] Mit lediglich 0.1 mol% der gezeigten Verbindung, welche einen Vertreter der 2007 von Herrmann *et al.* patentierten Klasse carbozyklischer Carben-Palladium-Komplexe darstellt, sind bei der Heck-Reaktion von Brombenzol mit *n*-Butylacrylat nach 14 Stunden bei 145 °C Umsätze von 92 % zugänglich.^[127]

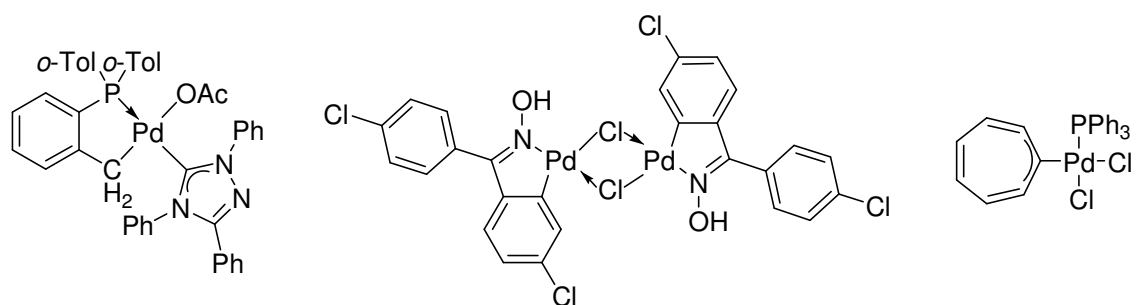


Abb. 6.24: Zur Heck-Olefinierung von Brombenzol eingesetzte Palladazyklen.^[125,126,127]

Im Vergleich mit den vorgestellten Beispielen zeigt sich die Leistungsfähigkeit von [34d/Pd(OAc)₂] (Eintrag 6) als bestens konkurrenzfähig (Eintrag 4 und 5) bzw. als klar überlegen (Eintrag 1 bis 3).

Da in der erwähnten Patentschrift von Herrmann *et al.*^[127] eine Zeit-Umsatz-Kurve der durch 0.1 mol% des in **Abb. 6.24** rechts aufgeführten carbozyklischen Carben-Palladium-Komplexes katalysierten Heck-Olefinierung von Brombenzol mit *n*-Butylacrylat aufgeführt wurde, sollten mit [34d/Pd(OAc)₂] zu Vergleichszwecken analoge Untersuchungen mit reduzierter Katalysatorstoffmenge durchgeführt werden. Hierzu wurde zunächst eine Reaktionstemperatur von 140 °C gewählt, was neben dem Wechsel der Olefinkomponente von *t*- zu *n*-Butylacrylat (Siedepunkt 122 gegenüber 145 °C^[113]) die Durchführung in reinem DMF statt in DMF/Toluol-Mischung erforderte. Alle weiteren Parameter blieben unverändert (**Abb. 6.25**).

Da die erhaltene Zeit-Umsatz-Kurve (schwarz) deutlich über der von Herrmann *et al.* (grün) lag^[127] und bereits nach drei Stunden ca. 95 % Umsatz (TON 950) verzeichnet werden konnte, wurde die Temperatur in einem neuen Versuch wieder auf 100 °C gesenkt, wodurch die Reaktion unter den beschriebenen „Standardbedingungen“ (*t*-Butylacrylat und DMF/Toluol-Mischung durchgeführt werden konnte (rot). Auch in diesem Fall wurde nach vier bis fünf Stunden eine quantitative Umsetzung des verwendeten Brombenzols erreicht (TON ≥ 980).

Damit kann festgehalten werden, dass das System [34d/Pd(OAc)₂] bei der Heck-Umsetzung von Brombenzol mit Acrylaten selbst bei 100 °C deutlich aktiver ist als der von Herrmann *et al.* patentierte Carben-Palladium-Komplex (**Abb. 6.24** rechts) bei 145 °C.^[127]

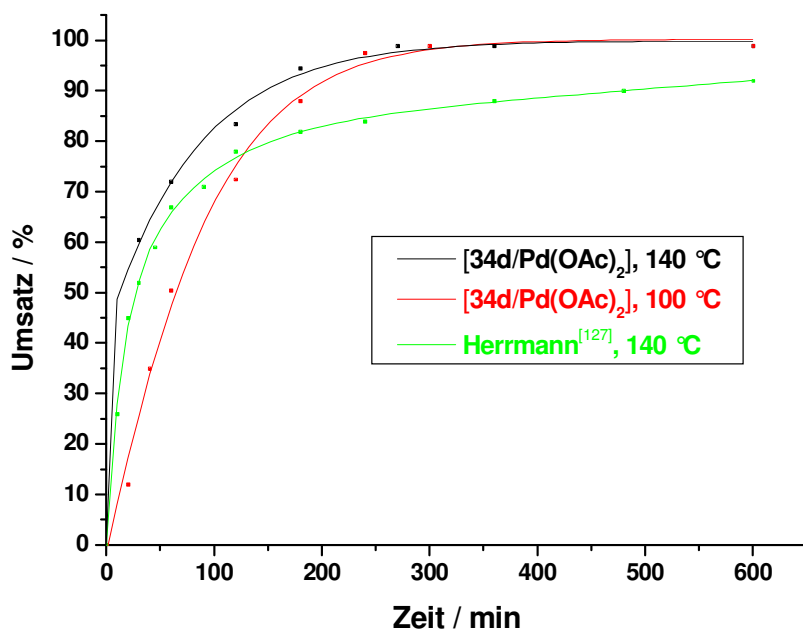


Abb. 6.25: Zeit-Umsatz-Kurven der Vinylierung von Brombenzol (jeweils 0.1 mol% [Pd]).

Zum Abschluss der Untersuchungen wurden noch Experimente zur Umsetzung von desaktivierten Bromaromaten mit *t*-Butylacrylat durchgeführt. Als Halogenkomponente wurden dabei das vergleichsweise unreaktive *p*-Bromanisol sowie das sterisch gehinderte *o*-Bromtoluol gewählt. Dabei wurden jeweils 0.5 mol% **[34d/Pd(OAc)₂]** eingesetzt und die Reaktionen ansonsten unter Standardbedingungen durchgeführt. Die erhaltenen Zeit-Umsatzkurven können **Abb. 6.26** entnommen werden.

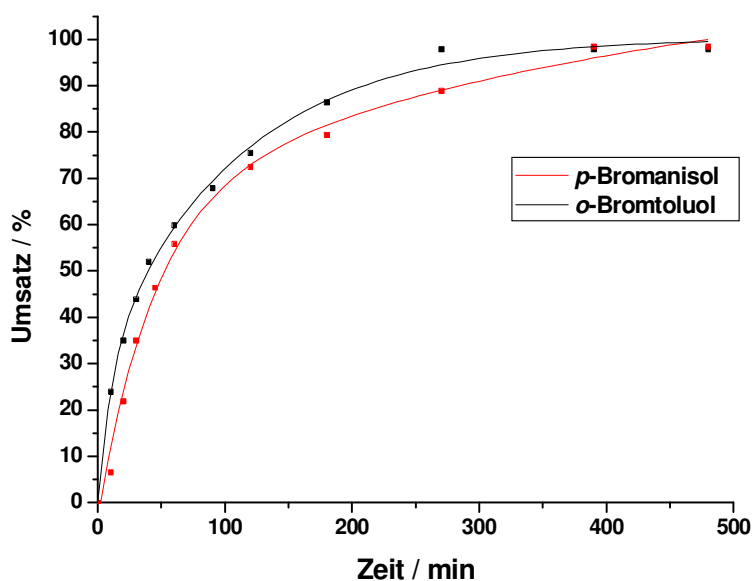


Abb. 6.26: Zeit-Umsatz-Kurven der Heck-Vinylierung von *p*-Bromanisol und *o*-Bromtoluol mit *t*-Butylacrylat (jeweils 0.5 mol% **[34d/Pd(OAc)₂]**, 100 °C).

Erwartungsgemäß verlaufen die Reaktionen der desaktivierten Bromaromaten deutlich langsamer als etwa die von Brombenzol. Dennoch konnte nach vier bis sechs Stunden in beiden Fällen quantitative Umsetzungen erreicht werden. Auffällig dabei ist, dass das sterisch gehinderte Substrat *o*-Bromtoluol, obwohl in elektronischer Hinsicht weniger desaktiviert, dennoch langsamer umgesetzt wird. Offensichtlich wird die Heck-Reaktion mit [**34d**/Pd(OAc)₂] also mehr durch räumliche als durch elektronische Substrateffekte beeinflusst.

Zur Einordnung der erhaltenen Ergebnisse sei noch angemerkt, dass Herrmann *et al.* mit 1.0 mol% des carbozyklischen Carben-Palladium-Komplexes (**Abb. 6.24** rechts) und 145 °C Reaktionstemperatur bei der Olefinierung von *p*-Bromanisol mit *n*-Butylacrylat nach 14 Stunden 59 %, nach 35 Stunden 66 % und nach 104 Stunden 91 % Umsatz erreichen (eigene Ergebnisse: 0.5 mol% [**34d**/Pd(OAc)₂], 100 °C, *t*-Butylacrylat: ≥ 98 % nach 4.5 Stunden).^[127]

7. Experimenteller Teil

7.1 Arbeitsmethoden

7.1.1 Arbeiten unter Inertgas

Zur Durchführung von Reaktionen mit Luft- und/oder feuchtigkeitsempfindlichen Reagenzien wurden im Membran- (5 mbar) bzw. Ölpumpenvakuum (10^{-2} mbar) ausgeheizte und mit Stickstoff 4.6 bzw. Argon 4.6 gefüllte Schlenkgefäße verwendet, die mit einem Teflon-beschichteten Magnetrührkern versehen waren. Die Reaktionen wurden unter einem permanenten, schwachen Inertgasüberdruck (ca. 0.1 bar) durchgeführt.

Die Zugabe von Lösungsmitteln oder gelösten Substanzen erfolgte durch ein Gummiseptum mit Hilfe von Kunststoff-Einwegspritzen, die mit V2A-Stahlkanülen versehen waren. Feste Reagenzien wurden im Inertgasgegenstrom eingefüllt oder bereits im Schlenkgefäß, welches anschließend mittels Membran- oder Ölpumpenvakuum noch mehrmals evakuiert und mit Inertgas befüllt wurde, vorgelegt. Als Filtrierhilfe wurde Kieselgur (gereinigt und gegläht; Erg. B. 6) der Firma Riedel de Häen verwendet.

7.1.2 Absolutieren von Lösungsmittel

Falls erforderlich, wurden die verwendeten Lösungsmittel nach Standardmethoden unter Inertgasatmosphäre getrocknet oder einer Lösungsmitteltrockenanlage SPS-800 der Firma MBraun entnommen. *n*-Pentan, *n*-Hexan und Toluol wurden über Natrium, Diethylether, 1,4-Dioxan und Tetrahydrofuran über Natrium/Benzophenon, Acetonitril, Dichlormethan und N,N-Dimethylformamid über Calciumhydrid getrocknet.

7.1.3 Arbeiten bei tiefer Temperatur

Zur Durchführung von Reaktionen bei tiefen Temperaturen wurden die Reaktionsansätze in Flachdewargefäßen auf die gewünschte Temperatur gekühlt. Als Kältemischung wurde *iso*-Propanol/fl. Stickstoff benutzt, die Temperaturkontrolle erfolgte mit geeigneten Tieftemperatur-Thermometern.

7.1.4 Produktreinigung

Destillationen wurden in Kurzweg-Destillationsapparaturen, gegebenenfalls unter Verwendung von Vigreux-Kolonnen und/oder reduziertem Druck, durchgeführt.

Zur säulenchromatographischen Reinigung kamen in Abhängigkeit vom Reinigungsproblem mit Glasfrittenböden versehene Glassäulen unterschiedlicher Länge und Dicke zum Einsatz. Allgemein wurde eine Chromatographiersäule mit ca. 100 mL Säulenfüllmaterial pro g Probe mit einem aus DC-Vorversuchen ermittelten Lösungsmittelgemisch beschickt. Dabei fanden bisweilen auch Lösungsmittelgradienten Anwendung. Je nach Trennproblem wurden Fraktionen unterschiedlicher Größe gesammelt. Als Säulenfüllmaterial (stationäre Phase) standen Aluminiumoxid mit der Korngröße 90 μm , Standard (Fa. Merck KGaA) und Kieselgel mit der Korngröße 40 - 60 μm , 230 - 400 mesh (ASTM) (Fa. Becker) zur Verfügung, wobei letzteres ggf. durch Zusatz von Triethylamin deaktiviert wurde. Beim Herstellen des Eluens (mobile Phase) wurden die Lösungsmittel einzeln volumetrisch abgemessen.

7.2 Analytische Methoden

7.2.1 Elementaranalyse

Die Bestimmung der elementaren Zusammensetzung der dargestellten Verbindungen erfolgte an dem Analysengerät FLASHEA 1112 Series der Fa. Thermo am Lehrstuhl für Anorganische Chemie der TU Chemnitz. Alle Angaben erfolgen in Massenprozenten [%] der angegebenen Elemente. Die Substanzproben wurden für $\Delta_{\text{C,H}} \leq 0.5 \%$ als authentisch betrachtet.

7.2.2 Schmelzpunkte

Schmelzpunktbestimmungen wurden an einem Gerät des Typs MFB 595 010 der Fa. Gallenkamp durchgeführt. Alle Bestimmungen erfolgten jeweils durch zwei Messungen in offenen Kapillaren, die erhaltenen Werte sind unkorrigiert.

7.2.3 FT-IR-Spektroskopie

FT-IR-Spektren wurden an einem Infrarot-Spektrometer der Fa. Thermo (Typ Nicolet IR 200) unter Verwendung von Natriumchlorid-Platten bei 25 °C aufgenommen.

Hierzu wurden die Verbindungen in Dichlormethan oder Chloroform gelöst, einige Tropfen der Probenlösung auf die NaCl-Platten aufgebracht und das Lösungsmittel im Luft- bzw. Inertgasstrom verdampft.

Die Angabe der Lage der Absorptionsbanden erfolgt in cm^{-1} . Zur Charakterisierung der Banden werden folgende Abkürzungen verwendet: s = sehr stark (0 - 40% Transmission), m = mittel (40 - 70% Transmission), w = gering (>70% Transmission), br. = verbreiterte Bande.

7.2.4 NMR-Spektroskopie

Sofern nicht anders angegeben, wurden alle NMR-Spektren in d^1 -Chloroform bei 298 K aufgenommen. Falls erforderlich, wurden die NMR-Proben im Inertgas-Gegenstrom unter Verwendung von mit Stickstoff/Argon gespülter, ggf. zusätzlich ausgeheizter Probenröhrchen abgefüllt. Die chemischen Verschiebungen δ sind in ppm angegeben, als relativer Standard diente Tetramethylsilan (Me_4Si , $\delta(^1\text{H}, ^{13}\text{C}) = 0 \text{ ppm}$).

Isochrone oder sich überschneidende Signale wurden nach folgendem Prinzip zugeordnet:

$$\begin{aligned}(\text{kB}, \text{H-1/2}) &= (\text{kB}, \text{H-1}, \text{H-2}) \equiv (\text{H-1}) \cup (\text{H-2}), \\(\text{kB}, \text{H-1/2}, \text{H-3/4}) &\equiv [(\text{H-1}) \cap (\text{H-2})] \cup [(\text{H-3}) \cap (\text{H-4})].\end{aligned}$$

Alle Messungen erfolgten an NMR-Spektrometern der Fa. Bruker (Typ Avance 250 und III 500):

Avance 250:

^1H -NMR (250.13 MHz):	Standard intern durch Lösungsmittel (CDCl_3 : $\delta = 7.26 \text{ ppm rel. Me}_4\text{Si}$). ^[128]
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (62.90 MHz):	Standard intern durch Lösungsmittel (CDCl_3 : $\delta = 77.16 \text{ ppm rel. Me}_4\text{Si}$). ^[128]
$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (49.66 MHz):	Standard extern, rel. Me_4Si .
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101.25 MHz):	Standard extern, rel. 85%ige H_3PO_4 ($\delta = 0.0 \text{ ppm}$) bzw. P(OMe)_3 ($\delta = 139.0 \text{ ppm}$).

Avance III 500:

- ^1H -NMR** (500.30 MHz): Standard intern durch Lösungsmittel (CDCl_3 :
 $\delta = 7.26$ ppm rel. Me_4Si).^[128]
- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (125.81 MHz): Standard intern durch Lösungsmittel (CDCl_3 :
 $\delta = 77.16$ ppm rel. Me_4Si).^[128]
- $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (99.39 MHz): Standard extern, rel. Me_4Si .
- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (202.53 MHz): Standard extern, rel. 85%ige H_3PO_4 ($\delta = 0.0$ ppm).

7.2.5 Einkristall-Röntgenstrukturanalyse

Zur Datensammlung kam ein Diffraktometer des Typs Oxford Gemini S der Firma Oxford Diffraction zum Einsatz. Als Strahlungsquelle wurde durch Graphit monochromatisierte Mo- $K\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) oder Cu- $K\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$) verwendet. Die Präparation der Einkristalle erfolgte zum Schutz gegen Sauerstoff und Feuchtigkeit unter einem Perfluoropolyalkylether der Firma DuPont (Krytox GPL 107). Einige Kristalle wurden bei tiefer Temperatur gemessen, dies erfolgte mit Hilfe der Tieftemperatureinheit Cryojet der Firma Oxford Diffraction zur Kühlung von Kristallen im Stickstoffstrom auf 100 K.

Die Strukturen wurden mittels direkter Methoden mit SHELXS-97 gelöst.^[129] Die Strukturverfeinerung erfolgte nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate basierend auf F^2 mit SHELXS-97.^[129] Alle Nichtwasserstoffatome wurden in ihren gefundenen Positionen anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden in die zu ihrem Nachbaratom berechneten Positionen gesetzt und abhängig von dessen Positionen und thermischen Parametern als so genanntes „riding model“ verfeinert. Die kristallographischen R-Werte sind wie folgt definiert:

$$R_1 = \frac{\sum \|F_o\| - \|F_c\|}{\sum \|F_o\|}; \quad wR_2 = \frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2};$$

$$w = \frac{1}{\sigma^2(F_o^2) + (g_1 P)^2 + g_2 P}; \quad P = \frac{(\max(F_o^2, 0) + 2F_c^2)}{3}.$$

7.3 Verwendete und dargestellte Ausgangsverbindungen

Die zur Durchführung der Synthesen bzw. der Katalyseexperimente notwendigen Edukte und Substrate wurden von den Firmen Acros, Aldrich, Fluka, Merck oder ChemPur bezogen und üblicherweise ohne zusätzliche Reinigung eingesetzt. Acenaphthen (Aldrich) als interner Standard wurde jeweils frisch sublimiert und unter Luft- und Lichtausschluss gelagert.

$[(p\text{-Cymen})\text{RuCl}_2]_2$ wurde dankenswerterweise von Dipl.-Chem. D. Friedrich zur Verfügung gestellt, Furan und 2-Methylfuran wurden durch Destillation über Calciumhydrid gereinigt.

Nach Literaturvorschrift wurden synthetisiert:

1,1'-Dibromferrocen	[14]
2-Brommesitylen	[130]
<i>p</i> -Brom-N,N-bis(trimethylsilyl)anilin	[74]
$[(\text{cod})\text{PdCl}_2]$	[131]
$\text{Me}_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Cl})_2$	[132]
$\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Cl})_4$	[133]

Mit Ausnahme von ClPPh_2 und Cl_2PPh wurden die im Rahmen der Arbeit eingesetzten Chlorphosphane ebenfalls in Anlehnung an entsprechende Literaturvorschriften^[62,134-143] dargestellt. Da hierbei in einigen Fällen beträchtliche Abweichungen im Bezug auf die während der Reaktionen gemachten Beobachtungen sowie hinsichtlich der jeweiligen physikalischen und analytischen Daten auftraten, werden die durchgeführten Synthesen im Folgenden beschrieben.

7.3.1 (Diethylamino)dichlorphosphan

a) Tris(diethylamino)phosphan

183.0 g (2.5 mol, 6.25 Eq.) Diethylamin werden in 1 L *n*-Hexan vorgelegt und bei -60 °C langsam mit 54.9 g (0.4 mol, 1.00 Eq.) Phosphortrichlorid versetzt. Nach beendeter Zugabe wird das Kältebad entfernt und der Ansatz unter kräftigem Rühren auf 25 °C erwärmt. Anschließend löst man die gebildeten voluminösen Ammoniumsalze durch Zugabe von 250 mL Wasser, überführt den Reaktionsansatz in einen Scheidetrichter und trennt die Phasen. Die wässrige Phase wird verworfen, die organische über Magnesiumsulfat getrocknet, vom Trockenmittel abfiltriert und im Feinvakuum eingeeengt. Das Rohprodukt wird durch fraktionie-

rende Vakuumdestillation über eine 20 cm lange Vigreux-Kolonne (Siedepunkt 105 °C, p = 8 mbar) gereinigt und als farblose Flüssigkeit erhalten.

Ausbeute: 86 % (85 g, 0.34 mol) bezogen auf PCl_3 .

$\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{N}_3\text{P}$ (247.36 g/mol): ^{31}P -NMR (101.25 MHz, C_6D_6): $\delta = 117.1$ (s) ppm.

Alle übrigen analytischen Daten entsprechen denen der Literatur.^[134]

b) (Diethylamino)dichlorphosphan

40.0 g (162 mmol, 1.00 Eq.) Tris(diethylamino)phosphan werden im Ölbad auf ca. 150 °C erwärmt und mit 45.7 g (333 mmol, 2.05 Eq.) Phosphortrichlorid versetzt. Man lässt zehn Minuten bei dieser Temperatur rühren und kühlt den Ansatz anschließend auf 25 °C ab. Das als gelbes Öl anfallende Rohprodukt wird durch Vakuumdestillation (39 - 43 °C, p = 2 mbar) gereinigt.

Ausbeute: 97 % (82 g, 0.47 mol) bezogen auf $\text{P}(\text{NEt}_2)_3$.

$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{NP}$ (174.01 g/mol): ^{31}P -NMR (101.25 MHz, CDCl_3): $\delta = 161.3$ (s) ppm.

Alle übrigen analytischen Daten entsprechen denen der Literatur.^[134,135]

7.3.2 Chlordi(2-furyl)phosphan

34.0 g (500 mmol, 4.4 Eq.) frisch destilliertes Furan werden in 500 mL Diethylether gelöst, auf -40 °C gekühlt und langsam mit 100.0 mL (250 mmol, 2.2 Eq.) *n*-Butyllithium (2.5M in *n*-Hexan) versetzt. Nach beendeter Zugabe wird das Kältebad entfernt und der Ansatz 16 Stunden bei 25 °C gerührt (Druckausgleich gewährleisten!), wobei sich die anfänglich klare Reaktionslösung durch ausfallendes Furyl-Lithium deutlich trübt. Man kühlt nun wieder auf -40 °C und lässt zwei Stunden rühren. Danach tropft man 20.0 g (115 mmol, 1.0 Eq.) (Diethylamino)dichlorphosphan zu, entfernt das Kältebad und lässt auftauen. Der Ansatz wird eine Stunde bei 25 °C gerührt, wobei die Vollständigkeit der Umsetzung ^{31}P -NMR-spektroskopisch überprüft wird ($\delta(\text{Fur}_2\text{PNEt}_2) = 13.1$ ppm). Anschließend wird überschüssiges Furyl-Lithium durch Zugabe von 5.0 mL Diethylamin protoniert. Die gebildeten Salze werden abfiltriert und zwei Mal mit je 100 mL Diethylether gewaschen. Die Extrakte werden mit dem Filtrat vereinigt und die gesamte Etherphase im Feinvakuum auf ein Volumen von ca. 250 mL

eingengt. Anschließend leitet man 30 Minuten trockenes HCl-Gas in die Lösung, filtriert von den gebildeten Ammoniumsalzen ab und wäscht drei Mal mit je 50 mL Diethylether nach. Die vereinigten organischen Phasen werden im Feinvakuum zur Trockene eingengt und der ölige Rückstand durch Vakuumdestillation über eine 20 cm lange Vigreux-Kolonne (Siedepunkt 83 - 86 °C, $p = 2$ mbar) gereinigt.

Ausbeute: 80 % (18.4 g, 92 mmol) bezogen auf Cl_2PNEt_2 .

$\text{C}_8\text{H}_6\text{ClO}_2\text{P}$ (200.56 g/mol): $^{31}\text{P-NMR}$ (101.25 MHz, CDCl_3): $\delta = 16.1$ (s) ppm.

Alle übrigen analytischen Daten entsprechen denen der Literatur.^[135,136]

7.3.3 Chlordi(2-(5-methylfuryl)phosphan

32.8 g (400 mmol, 4.6 Eq.) frisch destilliertes 2-Methylfuran werden in 500 mL Diethylether gelöst, auf -40 °C gekühlt und langsam mit 80.0 mL (200 mmol, 2.3 Eq.) *n*-Butyllithium (2.5M in *n*-Hexan) versetzt. Nach beendeter Zugabe wird der Reaktionsansatz drei Stunden bei -40 °C gerührt und die tiefrote klare Lösung langsam mit 15.0 g (86 mmol, 1.0 Eq.) (Diethylamino)dichlorphosphan versetzt. Man entfernt das Kältebad, lässt auftauen und zwei Stunden bei 25 °C rühren. Anschließend wird überschüssiges lithiiertes Methylfuran durch Zugabe von 5 mL Diethylamin protoniert. Die Reaktionslösung wird im Feinvakuum zur Trockene eingengt, der Rückstand in 100 mL Toluol aufgenommen und vorhandene Feststoffe durch Filtration entfernt. Man wäscht drei Mal mit je 20 mL Toluol nach und versetzt die vereinigten organischen Phasen mit 13.7 g (100 mmol, 1.2 Eq.) Phosphortrichlorid. Der Ansatz wird zwei Stunden im Wasserbad auf 50 °C erwärmt, wobei die Vollständigkeit der Umsetzung $^{31}\text{P-NMR}$ -spektroskopisch überprüft wird. Danach wird die Reaktionslösung im Ölpumpenvakuum zur Trockene eingengt und der verbliebene ölige Rückstand durch Vakuumdestillation über eine 20 cm lange Vigreux-Kolonne (Siedepunkt 118 - 122 °C, $p = 3$ mbar) gereinigt.

Ausbeute: 86 % (16.9 g, 74 mmol) bezogen auf Cl_2PNEt_2 .

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{ClO}_2\text{P}$ (228.61 g/mol): $^{31}\text{P-NMR}$ (101.25 MHz, CDCl_3): $\delta = 17.5$ (s) ppm.

Alle übrigen analytischen Daten entsprechen denen der Literatur.^[137]

7.3.4 Chlordi(*o*-tolyl)phosphan

20.0 g (116.9 mmol, 2.03 Eq.) *o*-Bromtoluol werden in 200 mL Diethylether vorgelegt, auf -40 °C gekühlt und langsam mit 46.5 mL (116.3 mmol, 2.02 Eq.) *n*-Butyllithium (2.5M in *n*-Hexan) versetzt. Nach beendeter Zugabe wird das Kältebad entfernt und der Reaktionsansatz eine Stunde bei 25 °C gerührt. Anschließend wird erneut auf -40 °C gekühlt und tropfenweise mit 10.0 g (57.5 mmol, 1.00 Eq.) (Diethylamino)dichlorphosphan versetzt. Man entfernt das Kältebad, lässt auftauen und rührt die gebildete Suspension noch 30 Minuten bei 25 °C. Danach wird die Reaktion durch Zutropfen von 10 mL Wasser abgebrochen. Die etherische Reaktionslösung wird in einen Scheidetrichter überführt, drei Mal mit je 100 mL Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abfiltrieren vom Trocknungsmittel entfernt man alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum, nimmt den leicht gelb gefärbten öligen Rückstand in 100 mL Toluol auf und versetzt mit 13.7 g (100 mmol, 1.75 Eq.) Phosphortrichlorid. Die Reaktionslösung wird zwei Stunden im Wasserbad auf 50 °C erwärmt, wobei die Umsetzung ^{31}P -NMR-spektroskopisch verfolgt wird. Ist kein Edukt mehr nachweisbar ($\delta(o\text{-Tol}_2\text{PNEt}_2) = 46.4 \text{ ppm}$), entfernt man alle flüchtigen Bestandteile durch Vakuumdestillation (Ölbadtemperatur 120 °C, $p = 2 \text{ mbar}$) und erhält das Produkt als viskoses hellgelbes Öl, welches durch kurzzeitiges Unterkühlen mit flüssigem Stickstoff zu einem weißen Feststoff erstarrt.

Ausbeute: 90 % (12.9 g, 52 mmol) bezogen auf Cl_2PNEt_2 .

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{ClP}$ (248.69 g/mol): ^{31}P -NMR (101.25 MHz, CDCl_3): $\delta = 72.7 \text{ (s) ppm}$.

Alle übrigen analytischen Daten entsprechen denen der Literatur.^[138]

7.3.5 Chlordi(2-mesityl)phosphan

5.0 g (206 mmol, 2.3 Eq.) Magnesium-Späne werden in einer Mischung aus 200 mL Diethylether und 50 mL Tetrahydrofuran vorgelegt und durch Zugabe einer Spatelspitze Iod aktiviert. Zu dieser Mischung tropft man eine Lösung von 39.8 g (200 mmol, 2.2 Eq.) 2-Brommesitylen in 150 mL Diethylether so schnell zu, dass die Reaktionslösung ständig am Rückfluss siedet. Nach beendeter Zugabe wird die Grignard-Lösung eine Stunde zum Rückfluss erhitzt, auf -30 °C gekühlt und tropfenweise mit 15.7 g (90 mmol, 1.0 Eq.) (Diethylamino)dichlorphosphan versetzt.

Man entfernt das Kältebad und rührt die Suspension noch zwei Stunden bei 25 °C. Anschließend wird die Reaktion durch Zutropfen von 25 mL Wasser abgebrochen, die gebildeten Magnesiumsalze werden durch Zugabe von weiteren 500 mL Wasser aufgelöst. Man trennt die Phasen, wäscht die wässrige Phase zwei Mal mit je mit 100 mL Diethylether und trocknet die vereinigten organischen Extrakte über Magnesiumsulfat. Nach Abfiltrieren vom Trocknungsmittel entfernt man das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum, nimmt den gelb gefärbten öligen Rückstand in 200 mL Toluol auf und versetzt mit 13.7 g (100 mmol, 1.1 Eq.) Phosphortrichlorid. Die Reaktionslösung wird drei Stunden im Wasserbad auf 50 °C erwärmt, anschließend entfernt man alle flüchtigen Bestandteile durch Vakuumdestillation (Ölbadtemperatur 120 °C, p = 2 mbar) und erhält das Produkt als viskoses hellgelbes Öl, welches durch kurzzeitiges Unterkühlen mit flüssigem Stickstoff zu einem weißen Feststoff erstarrt.

Ausbeute: 90 % (24.7 g, 81 mmol) bezogen auf Cl_2PNEt_2 .

$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{ClP}$ (304.79 g/mol): ^{31}P -NMR (101.25 MHz, CDCl_3): δ = 84.2 (s) ppm.

Alle übrigen analytischen Daten entsprechen denen der Literatur.^[139]

7.3.6 Chlordicyclohexylphosphan

7.3 g (300 mmol, 2.1 Eq.) Magnesium-Späne werden in 100 mL Diethylether vorgelegt, mit einer Spatelspitze Iod sowie 3.0 g (25 mmol) Cyclohexylchlorid versetzt und bis zum Einsetzen der Reaktion erwärmt. Anschließend werden 30.2 g (255 mmol, zusammen 2.0 Eq.) Cyclohexylchlorid in 150 mL Diethylether so schnell zugetropft, dass die Reaktionslösung ständig am Rückfluss siedet. Nach beendeter Zugabe wird die Grignard-Lösung zwei Stunden zum Rückfluss erhitzt, auf 25 °C gekühlt und langsam zu einer auf 0 °C gekühlten Lösung von 19.2 g (140 mmol, 1.0 Eq.) Phosphortrichlorid in 500 mL Diethylether getropft. Danach wird das Kältebad entfernt, die Reaktionslösung zwei Stunden bei 25 °C gerührt und die gebildeten Magnesiumsalze durch Filtration entfernt. Das Filtrat wird im Feinvakuum zur Trockene eingeeengt und der verbliebene ölige Rückstand durch fraktionierte Vakuumdestillation über eine 20 cm lange Vigreux-Kolonnen (Siedepunkt 97 - 100 °C, p = 0.1 mbar) gereinigt.

Ausbeute: 34 % (11.1 g, 48 mmol) bezogen auf PCl_3 .

$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{ClP}$ (232.73 g/mol): ^{31}P -NMR (101.25 MHz, CDCl_3): δ = 125.7 (s) ppm.

Alle übrigen analytischen Daten entsprechen denen der Literatur.^[140]

7.3.7 Chlordi(*t*-butyl)phosphan

10.0 g (411 mmol, 2.1 Eq.) Magnesium-Späne werden in 100 mL Diethylether vorgelegt und durch Zugabe einer Spatelspitze Iod aktiviert. Zu dieser Mischung tropft man eine Lösung von 37.0 g (400 mmol, 2.0 Eq.) *t*-Butylchlorid in 150 mL Diethylether so schnell zu, dass die Reaktionslösung ständig am Rückfluss siedet. Nach beendeter Zugabe wird die Grignard-Lösung 90 Minuten zum Rückfluss erhitzt, auf 25 °C gekühlt und langsam zu einer auf 0 °C gekühlten Lösung von 27.5 g (200 mmol, 1.0 Eq.) Phosphortrichlorid in 500 mL Diethylether getropft. Danach wird das Kältebad entfernt, die Reaktionslösung zwei Stunden bei 25 °C gerührt und die gebildeten Magnesiumsalze durch Filtration entfernt. Das Filtrat wird im Feinvakuum zur Trockene eingeeengt und der verbliebene Rückstand zunächst durch Sublimation (Ölbadtemperatur 40 °C, $p = 2$ mbar) von vorhandenem Dichlor(*t*-butyl)phosphan befreit. Das zurückbleibende gelbe Öl wird anschließend durch fraktionierte Vakuumdestillation über eine 20 cm lange Vigreux-Kolonnen (Siedepunkt 59 - 64 °C, $p = 8$ mbar) gereinigt.

Ausbeute: 46 % (16.5 g, 91 mmol) bezogen auf PCl_3 .

$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{ClP}$ (180.66 g/mol): $^{31}\text{P-NMR}$ (101.25 MHz, CDCl_3): $\delta = 145.7$ (s) ppm.

Alle übrigen analytischen Daten entsprechen denen der Literatur.^[141]

7.3.8 Chlorphenyl(4-bromphenyl)phosphan

a) Phenylbis(diethylamino)phosphan

18.3 g (250 mmol, 4.5 Eq.) Diethylamin werden in 250 mL *n*-Hexan vorgelegt und bei -60 °C langsam mit 10.0 g (55.9 mmol, 1.0 Eq.) Dichlorphenylphosphan versetzt. Nach beendeter Zugabe wird das Kältebad entfernt, der Ansatz auf 25 °C erwärmt und die gebildeten Ammoniumsalze durch Zugabe von 100 mL Wasser gelöst. Die wässrige Phase wird verworfen, die organische über Magnesiumsulfat getrocknet, vom Trockenmittel abfiltriert und im Feinvakuum eingeeengt. Das als hellgelbes Öl anfallende Rohprodukt wird durch Kurzwegdestillation (Ölbadtemperatur 150 °C, $p = 2$ mbar) gereinigt.

Ausbeute: 96 % (13.5 g, 54 mmol) bezogen auf ClPPh_2 .

$\text{C}_{14}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{P}$ (252.34 g/mol): $^{31}\text{P-NMR}$ (101.25 MHz, C_6D_6): $\delta = 96.1$ (s) ppm.

Alle übrigen analytischen Daten entsprechen denen der Literatur.^[142]

b) Chlorphenyl(diethylamino)phosphan

10.0 g (39.6 mmol, 1.0 Eq.) Phenylbis(diethylamino)phosphan werden bei 25 °C mit 7.1 g (39.6 mmol, 1.0 Eq.) Dichlorphenylphosphan versetzt und eine Stunde im Wasserbad auf 50 °C erwärmt. Das als gelbes Öl anfallende Rohprodukt wird durch Kurzwegdestillation (Ölbadtemperatur 150 °C, p = 2 mbar) gereinigt.

Ausbeute: 97 % (16.5 g, 77 mmol) bezogen auf Et₂NPPh₂.

C₁₀H₁₅ClNP (215.66 g/mol): ³¹P-NMR (101.25 MHz, C₆D₆): δ = 138.3 (s) ppm.

Alle übrigen analytischen Daten entsprechen denen der Literatur.^[143]

c) Chlorphenyl(4-bromphenyl)phosphan

10.0 g (42.4 mmol, 1.05 Eq.) *p*-Dibrombenzol werden in 250 mL Diethylether gelöst, auf -50 °C gekühlt und tropfenweise mit 16.9 mL (42.4 mmol, 1.05 Eq.) *n*-Butyllithium (2.5M in *n*-Hexan) versetzt. Nach beendeter Zugabe wird der Ansatz eine Stunde in der Kälte gerührt. Danach tropft man bei -50 °C langsam 8.6 g (40.0 mmol, 1.00 Eq.) Chlorphenyl(diethylamino)phosphan zu, entfernt das Kältebad und lässt auf 25 °C erwärmen. Man rührt noch 30 Minuten und beendet die Reaktion durch Zugabe von 5 mL Wasser. Die Reaktionslösung wird drei Mal mit je 100 mL Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, vom Trockenmittel abfiltriert und das Filtrat im Feinvakuum eingeeengt. Der Rückstand wird in 50 mL Toluol aufgenommen und mit 6.9 g (50.0 mmol, 1.25 Eq.) Phosphortrichlorid versetzt. Man erwärmt zwei Stunden im Wasserbad auf 50 °C, wobei die Umsetzung ³¹P-NMR-spektroskopisch verfolgt wird (δ(PhP(C₆H₄-4-Br)NEt₂) = 59.7 ppm). Anschließend entfernt man alle flüchtigen Bestandteile durch Vakuumdestillation (Ölbadtemperatur 120 °C, p = 2 mbar) und erhält das Produkt als dunkel gefärbtes Öl.

Ausbeute: 90 % (10.6 g, 35 mmol) bezogen auf Et₂NP(Cl)Ph.

C₁₂H₉BrClP (299.53 g/mol): ³¹P-NMR (101.25 MHz, CDCl₃): δ = 78.8 (s) ppm.

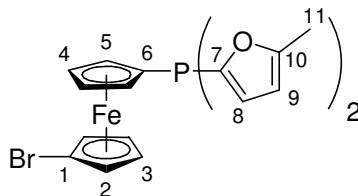
Alle übrigen analytischen Daten entsprechen denen der Literatur.^[62]

7.4 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der 1-Brom-1'-phosphanylferrocene **1a-d** (AAV 1)

1.00 Eq. 1,1'-Dibromferrocen werden in Tetrahydrofuran (5 mL/mmol) gelöst, auf -70 °C gekühlt und tropfenweise mit 0.95 Eq. *n*-Butyllithium (2.5M in *n*-Hexan) versetzt. Man lässt eine Stunde bei dieser Temperatur rühren und gibt dann, ebenfalls bei -70 °C, 1.00 Eq. des entsprechenden Chlorphosphans tropfenweise (**1a-c**) bzw. in einer Portion (**1d**) zu. Anschließend wird das Kältebad entfernt und der Ansatz auf 25 °C erwärmt. Man rührt noch eine Stunde, versetzt mit Aluminiumoxid (5 g/mmol) und engt die Reaktionslösungen am Ölpumpenvakuum ein.

Die absorbierten Rohprodukte werden durch Säulenchromatographie mit ALOX als stationäre Phase gereinigt. Als Laufmittel zur Abtrennung von unumgesetztem bzw. überschüssigem Dibromferrocen wird *n*-Hexan verwendet, die 1-Brom-1'-phosphanylferrocene **1a-d** werden mit *n*-Hexan-Diethylether-Mischungen eluiert. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum erhält man die Titelverbindungen **1a-d** als hellgelbe bis gelbbraune Feststoffe.

7.4.1 1-Brom-1'-di(2-(5-methylfuryl)phosphanyl)ferrocen (**1a**)



Nach AAV 1 werden 2.58 g (7.50 mmol) 1,1'-Dibromferrocen mit 2.85 mL (7.13 mmol) *n*-Butyllithium (2.5M in *n*-Hexan) monolithiiert und das metallierte Ferrocen mit 1.71 g (7.50 mmol) ClP(2-(5-MeFur))₂ umgesetzt. Die Titelverbindung **1a** wird durch Säulenchromatographie an ALOX mit *n*-Hexan:Diethylether = 5:1 als Laufmittel gereinigt und in Form eines hellgelben Feststoffs erhalten.

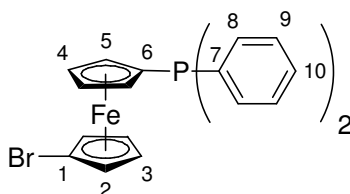
Ausbeute: 2.38 g (5.20 mmol) 73% bezogen auf *n*-BuLi

C₂₀H₁₈BrFeO₂P (457.08 g/mol): **EA** [%] ber.: C 52.55; H 3.97; gef.: C 54.22; H 3.92;^{*)} **MP**: 77 °C; **IR** (NaCl): $\tilde{\nu}$ = 1019 (s, ν_{C-O-C}), 1410/1446/1496/1593 (w, $\nu_{C=C}$), 2920/2951 (w, ν_{Csp^3-H}), 3109 (w, ν_{Csp^2-H}) cm⁻¹; **¹H-NMR** (500.3 MHz, CDCl₃): δ = 2.36 (br. s, H-11), 3.99

(vt, $^{3/4}J_{HH} = 1.9$ Hz, H-3), 4.31 (vt, $^{3/4}J_{HH} = 1.9$ Hz, H-2), 4.38 (dvt, $^4J_{PH} = 0.6$ Hz, $^{3/4}J_{HH} = 2.0$ Hz, H-4), 4.47 (dvt, $^3J_{PH} = 1.8$ Hz, $^{3/4}J_{HH} = 2.0$ Hz, H-5), 5.99 (ddq, $^4J_{PH} = 1.4$ Hz, $^3J_{HH} = 3.1$ Hz, $^4J_{HH} = 1.0$ Hz, H-9), 6.59 (ddq, $^3J_{PH} = 1.9$ Hz, $^3J_{HH} = 3.1$ Hz, $^5J_{HH} = 0.2$ Hz, H-8); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.81 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.1$ (s, C-11), 68.5 (s, C-3), 71.2 (s, C-2), 74.0 (d, $^3J_{PC} = 5$ Hz, C-4), 75.5 (d, $^1J_{PC} = 3$ Hz, C-6), 75.8 (d, $^2J_{PC} = 18$ Hz, C-5), 77.9 (s, C-1), 107.0 (d, $^3J_{PC} = 6$ Hz, C-9), 121.1 (d, $^2J_{PC} = 22$ Hz, C-8), 150.2 (d, $^1J_{PC} = 4$ Hz, C-7), 156.7 (d, $^3J_{PC} = 3$ Hz, C-10) ppm; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101.25 MHz, CDCl_3): $\delta = -66.7$ (s) ppm.

*) Die Probe enthielt ca. 15 % des monosubstituierten Ferrocens $\text{FcP}(\text{MeFur})_2$ (**2a**), siehe hierzu auch Abschnitt 2.2.2.

7.4.2 1-Brom-1'-diphenylphosphanylferrocen (**1b**)



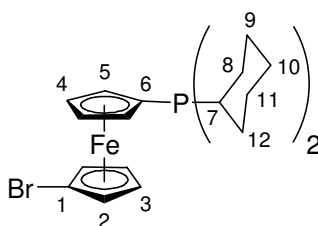
Nach **AAV 1** werden 10.00 g (29.08 mmol) 1,1'-Dibromferrocen mit 11.05 mL (27.63 mmol) *n*-Butyllithium (2.5M in *n*-Hexan) monolithiiert und das metallierte Ferrocen mit 6.42 g (29.08 mmol) ClPPh_2 umgesetzt. Die Titelverbindung **1b** wird durch Säulenchromatographie an ALOX mit *n*-Hexan:Diethylether = 10:1 als Laufmittel gereinigt und in Form eines orangenen Feststoffs erhalten.

Ausbeute: 10.55 g (23.50 mmol) 85% bezogen auf *n*-BuLi

$\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{BrFeP}$ (449.10 g/mol): $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101.25 MHz, CDCl_3): $\delta = -18.7$ (s) ppm.

Alle übrigen analytischen Daten entsprechen denen der Literatur.^[144]

7.4.3 1-Brom-1'-dicyclohexylphosphanylferrocen (**1c**)



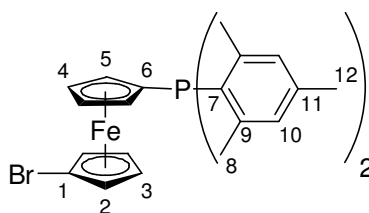
Nach **AAV 1** werden 12.00 g (34.90 mmol) 1,1'-Dibromferrocen mit 13.26 mL (33.16 mmol) *n*-Butyllithium (2.5M in *n*-Hexan) monolithiiert und das metallierte Ferrocen mit 8.12 g (34.90 mmol) ClPCy₂ umgesetzt. Die Titelverbindung **1c** wird durch Säulenchromatographie an ALOX mit *n*-Hexan:Diethylether = 15:1 als Laufmittel gereinigt und in Form eines gelbbraunen Feststoffs erhalten.

Ausbeute: 12.08 g (26.20 mmol) 79% bezogen auf *n*-BuLi

C₂₂H₃₀BrFeP (461.20 g/mol): **EA** [%] ber.: C 57.29; H 6.56; gef.: C 57.27; H 6.67; ³¹P{¹H}-**NMR** (101.25 MHz, CDCl₃): δ = -9.1 (s) ppm.

Alle übrigen analytischen Daten entsprechen denen der Literatur.^[145]

7.4.4 1-Brom-1'-di(2-mesityl)phosphanylferrocen (**1d**)



Nach **AAV 1** werden 6.88 g (20.00 mmol) 1,1'-Dibromferrocen mit 7.60 mL (19.00 mmol) *n*-Butyllithium (2.5M in *n*-Hexan) monolithiiert und das metallierte Ferrocen mit 6.10 g (20.00 mmol) ClP(2-Mes)₂ umgesetzt. Die Titelverbindung **1d** wird durch Säulenchromatographie an ALOX mit *n*-Hexan:Diethylether = 10:1 als Laufmittel gereinigt und in Form eines dunkelgelben Feststoffs erhalten.

Ausbeute: 8.31 g (15.58 mmol) 82% bezogen auf *n*-BuLi

C₂₈H₃₀BrFeP (533.26 g/mol): **EA** [%] ber.: C 63.06; H 5.67; gef.: C 62.49; H 5.64; **MP**: 138 °C; **IR** (NaCl): $\tilde{\nu}$ = 1412/1468/1602 (m, $\nu_{C=C}$), 2922/2963 (m, ν_{Csp^3-H}), 3052/3069 (m, ν_{Csp^2-H}) cm⁻¹; ¹H-**NMR** (500.3 MHz, CDCl₃): δ = 2.22 (s, H-8), 2.23 (s, H-12), 4.00 (vt, ^{3/4}J_{HH} = 1.9 Hz, H-3), 4.31 (vt, ^{3/4}J_{HH} = 1.9 Hz, H-2), 4.33 (dvt, ³J_{PH} = 1.9 Hz, ^{3/4}J_{HH} = 1.8 Hz, H-5), (vt, ^{3/4}J_{HH} = 1.8 Hz, H-4), 6.78 (br. d, ⁴J_{PH} = 2.7 Hz, H-10); ¹³C{¹H}-**NMR** (125.81 MHz, CDCl₃): δ = 21.0 (s, C-12), 23.3 (d, ³J_{CP} = 15 Hz, C-8), 68.8 (s, C-3), 71.2 (s, C-2), 74.1 (d, ³J_{PC} = 4 Hz, C-4), 76.9 (d, ²J_{PC} = 17 Hz, C-5), 77.7 (s, C-1), 80.9 (d, ¹J_{PC} = 12 Hz, C-6), 130.1 (d, ³J_{PC} = 3 Hz, C-10), 131.8 (d, ¹J_{PC} = 19 Hz, C-7), 137.7 (s, C-11), 142.3 (d, ²J_{PC} = 12 Hz, C-9); ³¹P{¹H}-**NMR** (202.53 MHz, CDCl₃): δ = -35.3 (s) ppm.

7.5 Synthese der Carbosilan-Ferrocenylphosphate 3a-c/4a-c

Aufgrund der Empfindlichkeit der Carbosilan-Ferrocenylphosphate **3a-c** /**4a-c** wurden diese lediglich NMR-spektroskopisch charakterisiert. Die IR-spektroskopische und elementaranalytische Charakterisierung wurde mit den sulfidierten Derivaten **5a-c**/**6a-c** durchgeführt.

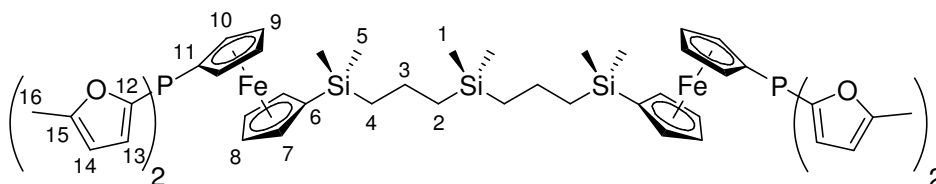
7.5.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der zweifach-substituierten Carbosilan-Ferrocenylphosphate 3a-c (AAV 2a)

2.50 Eq. der 1-Brom-1'-phosphanylferrocene **1a-c** werden in Tetrahydrofuran (10 mL/mmol) gelöst, auf -50 °C gekühlt und tropfenweise mit 2.25 Eq. *n*-Butyllithium (2.5M in *n*-Hexan) versetzt. Man lässt eine Stunde bei dieser Temperatur rühren und tropft dann, ebenfalls bei -50 °C, eine Lösung von 1.0 Eq. des Chlorsilans $\text{Me}_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Cl})_2$ in Tetrahydrofuran (10 mL/(mmol Chlorsilan)) zu.

Nach beendeter Zugabe wird die Kühlung entfernt, auf 25 °C erwärmt und noch eine Stunde gerührt. Anschließend fügt man den Reaktionsansätzen Aluminiumoxid (5 g/(mmol **1a-c**)) zu und entfernt alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum.

Die absorbierten Rohprodukte werden durch Säulenchromatographie mit ALOX als stationäre Phase gereinigt. Als Laufmittel zur Abtrennung von unumgesetztem bzw. überschüssigem Edukt werden *n*-Hexan-Diethylether-Mischungen verwendet, die Carbosilan-Ferrocenylphosphate **3a-c** werden mit *n*-Hexan:Diethylether = 1:1 eluiert. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum erhält man die Titelverbindungen **3a-c** in Form gelber bis gelboranger, zähviskoser Öle.

7.5.1.1 Synthese des Carbosilan-Methylfurylphosphans 3a

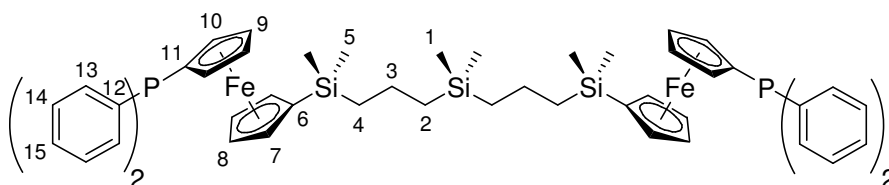


Nach AAV **2a** werden 870 mg (1.90 mmol) **1a** mit 0.69 mL (1.71 mmol) *n*-Butyllithium (2.5M in *n*-Hexan) lithiiert und das metallierte Ferrocenylphosphan mit 250 mg (0.76 mmol) $\text{Me}_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Cl})_2$ umgesetzt. Die Titelverbindung **3a** wird säulenchromatographisch an ALOX gereinigt (zunächst *n*-Hexan:Diethylether = 7.5:1, dann 1:1) und als viskoses dunkelgelbes Öl erhalten.

Ausbeute: 570 mg (0.56 mmol) 74 % bezogen auf
 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Cl})_2$

$\text{C}_{52}\text{H}_{66}\text{Fe}_2\text{O}_4\text{P}_2\text{Si}_3$ (1012.97 g/mol): $^1\text{H-NMR}$ (250.13 MHz, CDCl_3): δ = -0.06 (s, H-1), 0.21 (s, H-5), 0.54 (m, H-2), 0.71 (m, H-4), 1.35 (m, H-3), 2.34 (br. s, H-16), 3.95 (vt, $^{3/4}J_{\text{HH}}$ = 1.7 Hz, H-7), 4.16 (vt, $^{3/4}J_{\text{HH}}$ = 1.7 Hz, H-8), 4.27 (br. vt, $^{3/4}J_{\text{HH}}$ = 1.8 Hz, H-9), 4.39 (dvt, $^3J_{\text{PH}}$ = 1.9 Hz, $^{3/4}J_{\text{HH}}$ = 1.8 Hz, H-10), 5.97 (ddq, $^4J_{\text{PH}}$ = 1.3 Hz, $^3J_{\text{HH}}$ = 3.0 Hz, $^4J_{\text{HH}}$ = 1.0 Hz, H-14), 6.56 (ddq, $^3J_{\text{PH}}$ = 1.9 Hz, $^3J_{\text{HH}}$ = 3.0 Hz, $^5J_{\text{HH}}$ = 0.2 Hz, H-13) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.81 MHz, CDCl_3): δ = -3.0 (s, C-1), -1.9 (s, C-5), 14.1 (s, C-16), 18.7 (s, C-3), 20.1 (s, C-2), 21.4 (s, C-4), 71.0 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 5 Hz, C-9), 72.1 (s, C-8), 72.4 (s, C-6), 73.4 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 5 Hz, C-11), 73.6 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 18 Hz, C-10), 74.0 (s, C-7), 107.0 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 6 Hz, C-14), 120.8 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 22 Hz, C-13), 150.7 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 5 Hz, C-12), 156.5 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 3 Hz, C-15) ppm; $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (49.66 MHz, CDCl_3): δ = -3.0 (s, $\text{Si}_{\text{terminal}}$), +1.1 (s, $\text{Si}_{\text{intern}}$) ppm; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (101.25 MHz, CDCl_3): δ = -66.0 (s) ppm.

7.5.1.2 Synthese des Carbosilan-Phenylphosphans **3b**



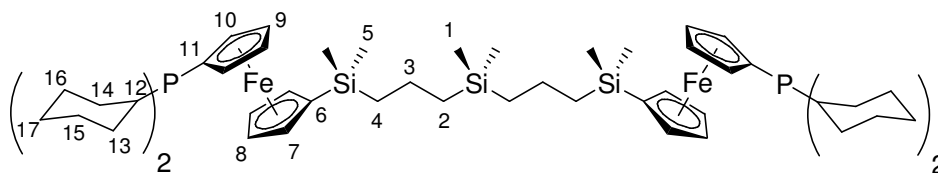
Nach **AAV 2a** werden 1100 mg (2.45 mmol) **1b** mit 0.88 mL (2.20 mmol) *n*-Butyllithium (2.5M in *n*-Hexan) lithiiert und das metallierte Ferrocenylphosphan mit 323 mg (0.98 mmol) $\text{Me}_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Cl})_2$ umgesetzt. Die Titelverbindung **3b** wird säulenchromatographisch an ALOX gereinigt (zunächst *n*-Hexan:Diethylether = 10:1, dann 1:1) und als viskoses gelb-oranges Öl erhalten.

Ausbeute: 695 mg (0.70 mmol) 71 % bezogen auf
 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Cl})_2$

$\text{C}_{56}\text{H}_{66}\text{Fe}_2\text{P}_2\text{Si}_3$ (997.02 g/mol): $^1\text{H-NMR}$ (250.13 MHz, CDCl_3): δ = -0.07 (s, H-1), 0.17 (s, H-5), 0.52 (m, H-2), 0.68 (m, H-4), 1.33 (m, H-3), 3.98 (vt, $^{3/4}J_{\text{HH}}$ = 1.7 Hz, H-7), 4.07 (dvt, $^3J_{\text{PH}}$ = 1.8 Hz, $^{3/4}J_{\text{HH}}$ = 1.8 Hz, H-10), 4.17 (vt, $^{3/4}J_{\text{HH}}$ = 1.6 Hz, H-8), 4.32 (vt, $^{3/4}J_{\text{HH}}$ = 1.8 Hz, H-9), 7.28 - 7.41 (kB, H-13 - H-15); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (62.90 MHz, CDCl_3): δ = -2.9 (s, C-1),

-1.9 (s, C-5), 18.7 (s, C-3), 20.1 (s, C-2), 21.4 (s, C-4), 71.1 (d, $^3J_{PC} = 3$ Hz, C-9), 72.2 (s, C-8), 72.4 (s, C-6), 73.0 (d, $^2J_{PC} = 15$ Hz, C-10), 74.1 (s, C-7), 75.8 (d, $^1J_{PC} = 7$ Hz, C-11), 128.2 (d, $^3J_{PC} = 7$ Hz, C-14), 128.5 (s, C-15), 133.6 (d, $^2J_{PC} = 19$ Hz, C-13), 139.3 (d, $^1J_{PC} = 10$ Hz, C-12) ppm; $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (49.66 MHz, CDCl_3): $\delta = -2.9$ (s, $\text{Si}_{\text{terminal}}$), +1.2 (s, $\text{Si}_{\text{intern}}$) ppm; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101.25 MHz, CDCl_3): $\delta = -17.9$ (s) ppm.

7.5.1.3 Synthese des Carbosilan-Cyclohexylphosphans **3c**



Nach **AAV 2a** werden 820 mg (1.78 mmol) **1c** mit 0.64 mL (1.60 mmol) *n*-Butyllithium (2.5M in *n*-Hexan) lithiiert und das metallierte Ferrocenylphosphan mit 234 mg (0.71 mmol) $\text{Me}_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Cl})_2$ umgesetzt. Die Titelverbindung **3c** wird säulenchromatographisch an ALOX gereinigt (zunächst *n*-Hexan:Diethylether = 15:1, dann 1:1) und als viskoses gelbes Öl erhalten.

Ausbeute: 580 mg (0.57 mmol) 80 % bezogen auf
 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Cl})_2$

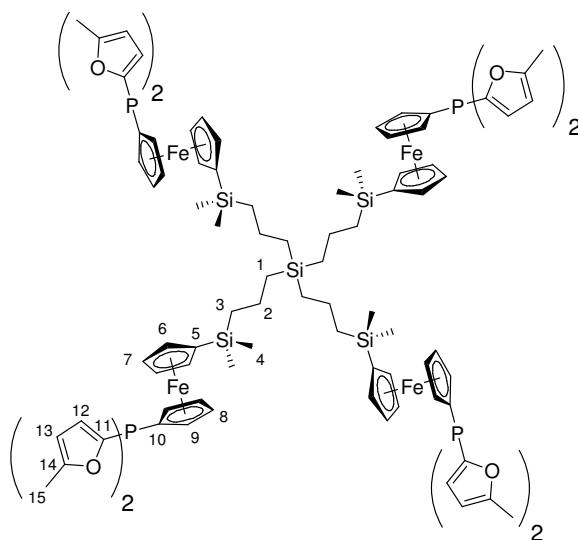
$\text{C}_{56}\text{H}_{90}\text{Fe}_2\text{P}_2\text{Si}_3$ (1021.21 g/mol): ^1H -NMR (250.13 MHz, CDCl_3): $\delta = -0.06$ (s, H-1), 0.23 (s, H-5), 0.55 (m, H-2), 0.73 (m, H-4), 0.95 - 1.35 (kB, H-12 - H-17), 1.37 (m, H-3), 1.59 - 1.98 (kB, H-12 - H-17), 4.04 (vt, $^{3/4}J_{HH} = 1.7$ Hz, H-7), 4.12 (dvt, $^3J_{PH} = 1.6$ Hz, $^{3/4}J_{HH} = 1.7$ Hz, H-10), 4.23 (vt, $^{3/4}J_{HH} = 1.7$ Hz, H-9), 4.28 (vt, $^{3/4}J_{HH} = 1.7$ Hz, H-8) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (62.90 MHz, CDCl_3): $\delta = -3.0$ (s, C-1), -1.9 (s, C-5), 18.7 (s, C-3), 20.2 (s, C-2), 21.5 (s, C-4), 26.6 (d, $^4J_{PC} = 1$ Hz, C-17), 27.4 (d, $^3J_{PC} = 9$ Hz, C-15/16), 27.5 (d, $^3J_{PC} = 11$ Hz, C-15/16), 30.3 (d, $^2J_{PC} = 13$ Hz, C-13/14), 30.4 (d, $^2J_{PC} = 11$ Hz, C-13/14), 33.6 (d, $^1J_{PC} = 12$ Hz, C-12), 69.7 (d, $^3J_{PC} = 3$ Hz, C-9), 71.6 (d, $^2J_{PC} = 11$ Hz, C-10), 71.8 (s, C-6), 72.8 (s, C-8), 73.9 (s, C-7), 76.5 (d, $^1J_{PC} = 17$ Hz, C-11) ppm; $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (49.66 MHz, CDCl_3): $\delta = -3.0$ (s, $\text{Si}_{\text{terminal}}$), +1.0 (s, $\text{Si}_{\text{intern}}$) ppm; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101.25 MHz, CDCl_3): $\delta = -8.6$ (s) ppm.

7.5.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der vierfach-substituierten Carbosilan-Ferrocenylphosphane **4a-c** (AAV 2b)

5.0 Eq. der 1-Brom-1'-phosphanylferrocene **1a-c** werden in Tetrahydrofuran (10 mL/mmol) gelöst, auf -50 °C gekühlt und tropfenweise mit 4.5 Eq. *n*-Butyllithium (2.5M in *n*-Hexan) versetzt. Man lässt eine Stunde bei dieser Temperatur rühren und tropft dann, ebenfalls bei -50 °C, eine Lösung von 1.0 Eq. des Chlorsilans $\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Cl})_4$ in Tetrahydrofuran (10 mL/(mmol Chlorsilan)) zu.

Nach beendeter Zugabe wird die Kühlung entfernt, auf 25 °C erwärmt und noch eine Stunde gerührt. Anschließend fügt man den Reaktionsansätzen Aluminiumoxid (5 g/(mmol **1a-c**)) zu und entfernt alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum. Die absorbierten Rohprodukte werden durch Säulenchromatographie mit ALOX als stationäre Phase gereinigt. Als Laufmittel zur Abtrennung von unumgesetztem bzw. überschüssigem Edukt werden *n*-Hexan-Diethylether-Mischungen verwendet, die Carbosilan-Ferrocenylphosphane **3a-c** werden mit Diethylether eluiert. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum erhält man die Titelverbindungen **4a-c** in Form dunkelgelber bis braunoranger, zähviskoser Öle.

7.5.2.1 Synthese des Carbosilan-Methylfurylphosphans **4a**



Nach AAV 2b werden 1.55 g (3.39 mmol) **1a** mit 1.22 mL (3.05 mmol) *n*-Butyllithium (2.5M in *n*-Hexan) lithiiert und das metallierte Ferrocenylphosphan mit 387 mg (0.68 mmol) $\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Cl})_4$ umgesetzt. Die Titelverbindung **4a** wird säulenchromatographisch an ALOX gereinigt (zunächst *n*-Hexan:Diethylether = 5:1, dann Diethylether) und als viskoses dunkelgelbes Öl erhalten.

Ausbeute:

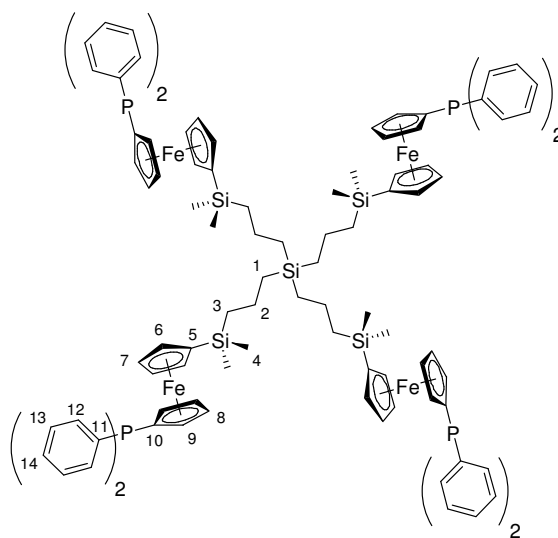
880 mg (0.45 mmol)

67 % bezogen auf

$\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Cl})_4$

$\text{C}_{100}\text{H}_{120}\text{Fe}_4\text{O}_8\text{P}_4\text{Si}_5$ (1937.72 g/mol): ^1H -NMR (250.13 MHz, CDCl_3): δ = 0.27 (s, H-4), 0.53 (m, H-1), 0.70 (m, H-3), 1.32 (m, H-2), 2.38 (d, $^4J_{\text{HH}}$ = 0.5 Hz, H-15), 4.01 (vt, $^{3/4}J_{\text{HH}}$ = 1.7 Hz, H-6), 4.22 (vt, $^{3/4}J_{\text{HH}}$ = 1.7 Hz, H-7), 4.33 (dvt, $^4J_{\text{PH}}$ = 0.3 Hz, $^{3/4}J_{\text{HH}}$ = 1.9 Hz, H-8), 4.45 (dvt, $^3J_{\text{PH}}$ = 1.8 Hz, $^{3/4}J_{\text{HH}}$ = 1.9 Hz, H-9), 6.02 (ddq, $^4J_{\text{PH}}$ = 1.3 Hz, $^3J_{\text{HH}}$ = 3.1 Hz, $^4J_{\text{HH}}$ = 1.0 Hz, H-13), 6.61 (ddq, $^3J_{\text{PH}}$ = 2.0 Hz, $^3J_{\text{HH}}$ = 3.1 Hz, $^5J_{\text{HH}}$ = 0.3 Hz, H-12) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.81 MHz, CDCl_3): δ = -1.9 (s, C-4), 14.0 (s, C-15), 17.6 (s, C-1), 18.8 (s, C-2), 21.7 (s, C-3), 70.9 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 5 Hz, C-8), 72.1 (s, C-7), 72.3 (s, C-5), 73.4 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 5 Hz, C-10), 73.6 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 18 Hz, C-9), 73.9 (s, C-6), 106.9 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 6 Hz, C-13), 120.8 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 22 Hz, C-12), 150.7 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 5 Hz, C-11), 156.4 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 3 Hz, C-14) ppm; $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (49.66 MHz, CDCl_3): δ = -3.1 (s, $\text{Si}_{\text{terminal}}$), +0.7 (s, $\text{Si}_{\text{intern}}$) ppm; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101.25 MHz, CDCl_3): δ = -66.0 (s) ppm.

7.5.2.2 Synthese des Carbosilan-Phenylphosphans 4b

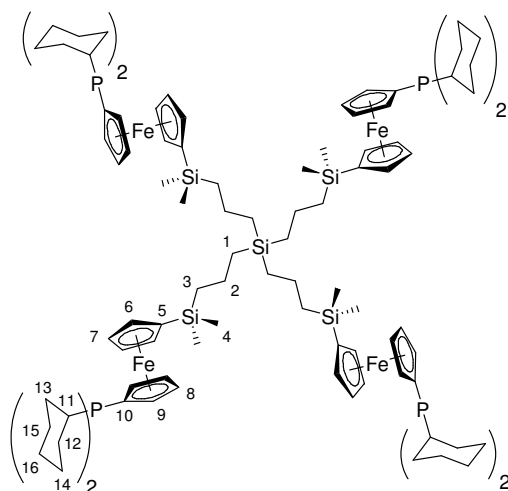


Nach **AAV 2b** werden 1.45 g (3.23 mmol) **1b** mit 1.16 mL (2.91 mmol) *n*-Butyllithium (2.5M in *n*-Hexan) lithiiert und das metallierte Ferrocenylphosphan mit 369 mg (0.65 mmol) $\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Cl})_4$ umgesetzt. Die Titelverbindung **4b** wird säulenchromatographisch an ALOX gereinigt (zunächst *n*-Hexan:Diethylether = 7.5:1, dann Diethylether) und als viskoses braunoranges (bernsteinfarbenes) Öl erhalten.

Ausbeute: 880 mg (0.45 mmol) 62 % bezogen auf
 $\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Cl})_4$

$\text{C}_{108}\text{H}_{120}\text{Fe}_4\text{P}_4\text{Si}_5$ (1905.81 g/mol): ^1H -NMR (250.13 MHz, CDCl_3): δ = 0.20 (s, H-4), 0.53 (m, H-1), 0.70 (m, H-3), 1.33 (m, H-2), 4.01 (vt, $^{3/4}J_{\text{HH}}$ = 1.7 Hz, H-6), 4.10 (dvt, $^3J_{\text{PH}}$ = 1.9 Hz, $^{3/4}J_{\text{HH}}$ = 1.8 Hz, H-9), 4.20 (vt, $^{3/4}J_{\text{HH}}$ = 1.7 Hz, H-7), 4.35 (vt, $^{3/4}J_{\text{HH}}$ = 1.8 Hz, H-8), 7.28 - 7.44 (kB, H-12 - H-14) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.81 MHz, CDCl_3): δ = -1.9 (s, C-4), 17.6 (s, C-1), 18.8 (s, C-2), 21.9 (s, C-3), 71.1 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 4 Hz, C-8), 72.3 (s, C-7), 72.4 (s, C-5), 73.0 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 15 Hz, C-9), 74.1 (s, C-6), 75.9 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 7 Hz, C-10), 128.2 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 7 Hz, C-13), 128.5 (s, C-14), 133.6 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 19 Hz, C-12), 139.3 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 10 Hz, C-11) ppm; $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (49.66 MHz, CDCl_3): δ = -3.1 (s, $\text{Si}_{\text{terminal}}$), +0.7 (s, $\text{Si}_{\text{intern}}$) ppm; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101.25 MHz, CDCl_3): δ = -17.8 (s) ppm.

7.5.2.3 Synthese des Carbosilan-Cyclohexylphosphans 4c



Nach **AAV 2b** werden 1.60 g (3.47 mmol) **1c** mit 1.25 mL (3.12 mmol) *n*-Butyllithium (2.5M in *n*-Hexan) lithiiert und das metallierte Ferrocenylphosphan mit 396 mg (0.69 mmol) $\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Cl})_4$ umgesetzt. Die Titelverbindung **4c** wird säulenchromatographisch an ALOX gereinigt (zunächst *n*-Hexan:Diethylether = 10:1, dann Diethylether) und als viskoses dunkelgelbes Öl erhalten.

Ausbeute: 785 mg (0.40 mmol) 58 % bezogen auf
 $\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Cl})_4$

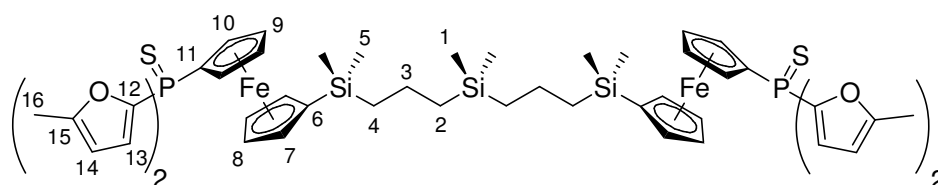
$C_{108}H_{168}Fe_4P_4Si_5$ (1954.19 g/mol): 1H -NMR (250.13 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.22 (s, H-4), 0.53 (m, H-1), 0.71 (m, H-3), 0.95 - 1.30 (kB, H-11 - H-16), 1.33 (m, H-2), 1.59 - 1.98 (kB, H-11 - H-16), 4.03 (vt, $^3J_{HH}$ = 1.7 Hz, H-6), 4.12 (dvt, $^3J_{PH}$ = 1.6 Hz, $^3/4J_{HH}$ = 1.7 Hz, H-9), 4.22 (vt, $^3/4J_{HH}$ = 1.7 Hz, H-8), 4.27 (vt, $^3J_{HH}$ = 1.7 Hz, H-7) ppm; $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (125.81 MHz, $CDCl_3$): δ = -1.8 (s, C-4), 17.7 (s, C-1), 18.9 (s, C-2), 21.9 (s, C-3), 26.6 (d, $^4J_{PC}$ = 1 Hz, C-16), 27.4 (d, $^3J_{PC}$ = 9 Hz, C-14/15), 27.5 (d, $^3J_{PC}$ = 11 Hz, C-14/15), 30.3 (d, $^2J_{PC}$ = 13 Hz, C-12/13), 30.4 (d, $^2J_{PC}$ = 11 Hz, C-12/13), 33.6 (d, $^1J_{PC}$ = 12 Hz, C-11), 69.7 (d, $^3J_{PC}$ = 3 Hz, C-8), 71.5 (d, $^2J_{PC}$ = 11 Hz, C-9), 71.8 (s, C-5), 72.8 (s, C-7), 73.9 (s, C-6), 76.5 (d, $^1J_{PC}$ = 17 Hz, C-10) ppm; $^{29}Si\{^1H\}$ -NMR (49.66 MHz, $CDCl_3$): δ = -3.1 (s, $Si_{terminal}$), +0.7 (s, Si_{intern}) ppm; $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (101.25 MHz, $CDCl_3$): δ = -8.8 (s) ppm.

7.6 Synthese der Carbosilan-Ferrocenylphosphan-Sulfide 5a-c/6a-c

7.6.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der zweifach-substituierten Carbosilan-Ferrocenylphosphan-Sulfide 5a-c (AAV 3a)

1.0 Eq. der zweifach-substituierten Ferrocenylphosphane **3a-c** werden in Toluol (10 mL/mmol) gelöst, mit 2.0 Eq. elementarem Schwefel versetzt und die Reaktionslösungen nach kurzem Rühren bei 25 °C für 30 Minuten zum Rückfluss erhitzt. Anschließend lässt man auf 25 °C abkühlen und entfernt alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum. Die Titelverbindungen **5a-c** werden auf diesem Wege ohne weitere Aufarbeitung analysenrein und in quantitativen Ausbeuten in Form gelboranger, hoch viskoser Öle erhalten.

7.6.1.1 Synthese des Carbosilan-Methylfurylphosphan-Sulfids 5a

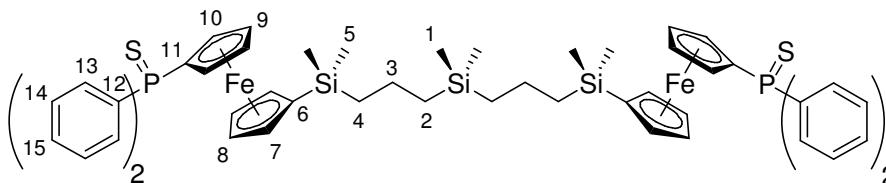


Nach AAV **3a** werden 355 mg (0.35 mmol) **3a** mit 22.5 mg (0.70 mmol) Schwefel umgesetzt. Die Titelverbindung **5a** erhält man in Form eines hoch viskosen, gelborangen Öls.

Ausbeute: quantitativ (375 mg, 0.35 mmol) bezogen auf **3a**.

$C_{52}H_{66}Fe_2O_4P_2S_2Si_3$ (1077.10 g/mol): **EA** [%] ber.: C 57.98; H 6.18; gef.: C 58.01; H 6.46; **IR** (NaCl): $\tilde{\nu}$ = 694 (s, $\nu_{P=S}$), 798/834 (s, ν_{Si-C}), 1020/1036 (s, ν_{C-O-C}), 1248 (m, δ_{Si-Me}), 1591 (m, $\nu_{C=C}$), 2874/2913/2953 (m, ν_{Csp^3-H}), 3104 (w, ν_{Csp^2-H}) cm^{-1} ; **1H -NMR** (500.3 MHz, $CDCl_3$): δ = -0.08 (s, H-1), 0.18 (s, H-5), 0.52 (m, H-2), 0.68 (m, H-4), 1.32 (m, H-3), 2.36 (br. s, H-16), 4.03 (vt, $^{3/4}J_{HH} = 1.7$ Hz, H-7), 4.38 (vt, $^{3/4}J_{HH} = 1.7$ Hz, H-8), 4.40 (dvt, $^4J_{PH} = 1.8$ Hz, $^{3/4}J_{HH} = 1.9$ Hz, H-9), 4.66 (dvt, $^3J_{PH} = 2.7$ Hz, $^{3/4}J_{HH} = 1.9$ Hz, H-10), 6.06 (ddq, $^4J_{PH} = 1.8$ Hz, $^3J_{HH} = 3.3$ Hz, $^4J_{HH} = 1.0$ Hz, H-14), 6.88 (ddq, $^3J_{PH} = 2.6$ Hz, $^3J_{HH} = 3.3$ Hz, $^5J_{HH} = 0.5$ Hz, H-13) ppm; **$^{13}C\{^1H\}$ -NMR** (125.81 MHz, $CDCl_3$): δ = -3.1 (s, C-1), -2.0 (s, C-5), 14.1 (s, C-16), 18.6 (s, C-3), 20.0 (s, C-2), 21.3 (s, C-4), 72.0 (d, $^3J_{PC} = 11$ Hz, C-9), 72.3 (d, $^2J_{PC} = 14$ Hz, C-10), 73.2 (d, $^1J_{PC} = 110$ Hz, C-11), 73.4 (s, C-6), 73.5 (s, C-8), 74.6 (s, C-7), 107.5 (d, $^3J_{PC} = 9$ Hz, C-14), 122.8 (d, $^2J_{PC} = 21$ Hz, C-13), 146.7 (d, $^1J_{PC} = 127$ Hz, C-12), 158.5 (d, $^3J_{PC} = 7$ Hz, C-15) ppm; **$^{29}Si\{^1H\}$ -NMR** (99.39 MHz, $CDCl_3$): δ = -2.9 (s, $Si_{terminal}$), +1.0 (s, Si_{intern}) ppm; **$^{31}P\{^1H\}$ -NMR** (202.53 MHz, $CDCl_3$): δ = 10.2 (s) ppm.

7.6.1.2 Synthese des Carbosilan-Phenylphosphan-Sulfids **5b**



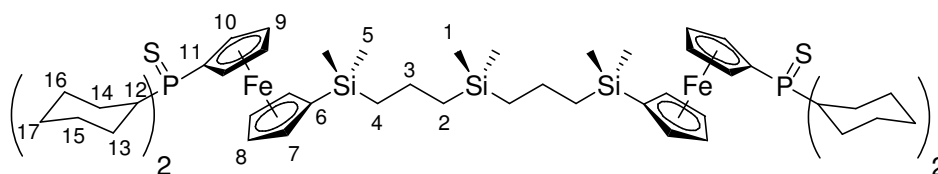
Nach **AAV 3a** werden 290 mg (0.29 mmol) **3b** mit 18.7 mg (0.58 mmol) Schwefel umgesetzt. Die Titelverbindung **5b** erhält man in Form eines hoch viskosen, gelborangen Öls.

Ausbeute: quantitativ (305 mg, 0.29 mmol) bezogen auf **3b**.

$C_{56}H_{66}Fe_2P_2S_2Si_3$ (1061.15 g/mol): **EA** [%] ber.: C 63.38; H 6.27; gef.: C 63.65; H 6.38; **IR** (NaCl): $\tilde{\nu}$ = 656 (s, $\nu_{P=S}$), 694 (m, $\gamma_{Ph-Ring}$), 733 (s, $\gamma_{C(Ph)-H}$, monosubstituiertes Benzol), 813/832 (s, ν_{Si-C}), 1248 (m, δ_{Si-Me}), 1436/1481 (m, $\nu_{C=C}$), 2870/2911/2951 (m, ν_{Csp^3-H}), 3055/3074 (m, ν_{Csp^2-H}) cm^{-1} ; **1H -NMR** (500.3 MHz, $CDCl_3$): δ = -0.09 (s, H-1), 0.13 (s, H-5), 0.50 (m, H-2), 0.64 (m, H-4), 1.29 (m, H-3), 4.01 (vt, $^{3/4}J_{HH} = 1.8$ Hz, H-7), 4.34 (vt, $^{3/4}J_{HH} = 1.8$ Hz, H-8), 4.42 (dvt, $^3J_{PH} = 2.1$ Hz, $^{3/4}J_{HH} = 1.6$ Hz, H-10), 4.45 (dvt, $^4J_{PH} = 1.9$ Hz, $^{3/4}J_{HH} = 1.6$ Hz, H-9), 7.39 - 7.49 (kB, H-14, H-15), 7.68 - 7.75 (m, H-13) ppm; **$^{13}C\{^1H\}$ -NMR** (125.81 MHz, $CDCl_3$): δ = -2.9 (s, C-1), -1.9 (s, C-5), 18.7 (s, C-3), 20.1 (s, C-2), 21.4 (s, C-4), 72.3 (d, $^3J_{PC} = 10$ Hz, C-9), 72.9 (d, $^2J_{PC} = 13$ Hz, C-10), 73.5 (s, C-8), 73.6 (s, C-6), 74.7 (s, C-7), 74.8 (d, $^1J_{PC} = 98$ Hz, C-11), 128.3 (d, $^3J_{PC} = 12$ Hz, C-14), 131.3 (d, $^4J_{PC} =$

3 Hz, C-15), 131.8 (d, $^2J_{PC} = 11$ Hz, C-13), 134.8 (d, $^1J_{PC} = 87$ Hz, C-12) ppm; $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (99.39 MHz, CDCl_3): $\delta = -2.9$ (s, $\text{Si}_{\text{terminal}}$), $+1.0$ (s, $\text{Si}_{\text{intern}}$) ppm; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.53 MHz, CDCl_3): $\delta = 41.6$ (s) ppm.

7.6.1.3 Synthese des Carbosilan-Cyclohexylphosphan-Sulfids **5c**



Nach **AAV 3a** werden 320 mg (0.31 mmol) **3c** mit 20.1 mg (0.63 mmol) Schwefel umgesetzt. Die Titelverbindung **5c** erhält man in Form eines hoch viskosen, gelborangen Öls.

Ausbeute: quantitativ (335 mg, 0.31 mmol) bezogen auf **3c**.

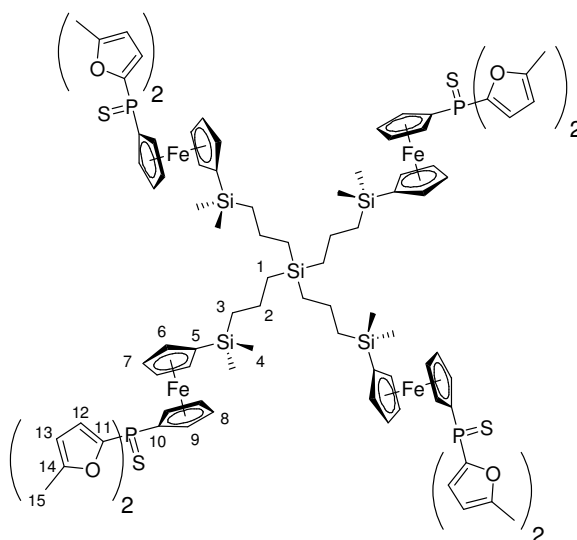
$\text{C}_{56}\text{H}_{90}\text{Fe}_2\text{P}_2\text{S}_2\text{Si}_3$ (1085.34 g/mol): **EA** [%] ber.: C 61.97; H 8.36; gef.: C 62.47; H 8.83; **IR** (NaCl): $\tilde{\nu} = 621/641$ (m, $\nu_{\text{P-S}}$), 819/831 (s, $\nu_{\text{Si-C}}$), 1248 (m, $\delta_{\text{Si-Me}}$), 2852/2929 (s, $\nu_{\text{Csp}^3\text{-H}}$), 3088 (w, $\nu_{\text{Csp}^2\text{-H}}$) cm^{-1} ; ^1H -NMR (500.3 MHz, CDCl_3): $\delta = -0.09$ (s, H-1), 0.21 (s, H-5), 0.52 (m, H-2), 0.70 (m, H-4), 1.09 - 1.44 (kB, H-12 - H-17), 1.33 (m, H-3), 1.63 - 2.05 (kB, H-12 - H-17), 4.13 (vt, $^{3/4}J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, H-7), 4.34 (dvt, $^4J_{\text{PH}} = 1.8$ Hz, $^{3/4}J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, H-9), 4.35 (dvt, $^3J_{\text{PH}} = 1.8$ Hz, $^{3/4}J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, H-10), 4.58 (vt, $^{3/4}J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, H-8) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.81 MHz, CDCl_3): $\delta = -3.0$ (s, C-1), -2.0 (s, C-5), 18.6 (s, C-3), 20.1 (s, C-2), 21.4 (s, C-4), 25.8 (d, $^3J_{\text{PC}} = 3$ Hz, C-15/16), 25.9 (d, $^3J_{\text{PC}} = 2$ Hz, C-15/16), 26.7 (d, $^2J_{\text{PC}} = 14$ Hz, C-13/14), 26.7 (d, $^2J_{\text{PC}} = 13$ Hz, C-13/14), 26.8 (d, $^4J_{\text{PC}} = 3$ Hz, C-17), 38.0 (d, $^1J_{\text{PC}} = 52$ Hz, C-12), 70.9 (d, $^3J_{\text{PC}} = 9$ Hz, C-9), 71.6 (d, $^2J_{\text{PC}} = 10$ Hz, C-10), 73.1 (s, C-6), 73.7 (d, $^1J_{\text{PC}} = 80$ Hz, C-11), 74.1 (s, C-8), 74.6 (s, C-7) ppm; $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (99.39 MHz, CDCl_3): $\delta = -2.9$ (s, $\text{Si}_{\text{terminal}}$), $+1.0$ (s, $\text{Si}_{\text{intern}}$) ppm; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.53 MHz, CDCl_3): $\delta = 57.1$ (s) ppm.

7.6.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der vierfach-substituierten Carbosilan-Ferrocenylphosphan-Sulfide **6a-c** (AAV **3b**)

1.0 Eq. der vierfach-substituierten Ferrocenylphosphane **4a-c** werden in Toluol (15 mL/mmol) gelöst, mit 4.0 Eq. elementarem Schwefel versetzt und die Reaktionslösungen nach kurzem Rühren bei 25 °C für 30 Minuten zum Rückfluss erhitzt. Anschließend lässt man auf

25 °C abkühlen und entfernt alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum. Die Titelverbindungen **6a-c** werden auf diesem Wege ohne weitere Aufarbeitung analysenrein und in quantitativer Ausbeute in Form gelborange bis orangeroter, hoch viskoser Öle erhalten.

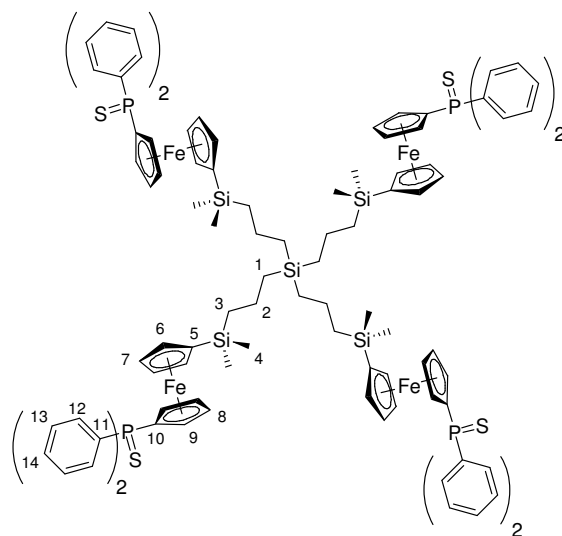
7.6.2.1 Synthese des Carbosilan-Methylfurylphosphan-Sulfids **6a**



Nach **AAV 3b** werden 310 mg (0.16 mmol) **4a** mit 20.5 mg (0.64 mmol) Schwefel umgesetzt. Die Titelverbindung **6a** erhält man in Form eines hoch viskosen, gelborangen Öls.

Ausbeute: quantitativ (330 mg, 0.16 mmol) bezogen auf **4a**.

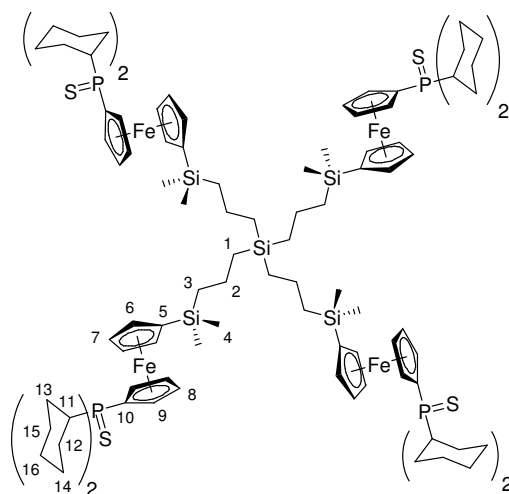
$C_{100}H_{120}Fe_4O_8P_4S_4Si_5$ (2065.98 g/mol): **EA** [%] ber.: C 58.14; H 5.85; gef.: C 58.14; H 6.04; **IR** (NaCl): $\tilde{\nu}$ = 693 (s, $\nu_{P=S}$), 794/834 (s, ν_{Si-C}), 1020/1036 (s, ν_{C-O-C}), 1248 (m, δ_{Si-Me}), 1590 (m, $\nu_{C=C}$), 2874/2915/2954 (m, ν_{Csp^3-H}), 3104 (w, ν_{Csp^2-H}) cm^{-1} ; **1H -NMR** (500.3 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.18 (s, H-4), 0.48 (m, H-1), 0.66 (m, H-3), 1.26 (m, H-2), 2.35 (br. s, H-15), 4.03 (vt, $^3/4J_{HH}$ = 1.8 Hz, H-6), 4.36 (vt, $^3/4J_{HH}$ = 1.8 Hz, H-7), 4.40 (dvt, $^4J_{PH}$ = 1.9 Hz, $^3/4J_{HH}$ = 1.8 Hz, H-8), 4.66 (dvt, $^3J_{PH}$ = 2.6 Hz, $^3/4J_{HH}$ = 1.8 Hz, H-9), 6.05 (ddq, $^4J_{PH}$ = 1.7 Hz, $^3J_{HH}$ = 3.3 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.0 Hz, H-13), 6.87 (ddq, $^3J_{PH}$ = 2.5 Hz, $^3J_{HH}$ = 3.3 Hz, $^5J_{HH}$ = 0.4 Hz, H-12) ppm; **$^{13}C\{^1H\}$ -NMR** (125.81 MHz, $CDCl_3$): δ = -2.0 (s, C-4), 14.1 (s, C-15), 17.5 (s, C-1), 18.7 (s, C-2), 21.6 (s, C-3), 72.0 (d, $^3J_{PC}$ = 11 Hz, C-8), 72.3 (d, $^2J_{PC}$ = 15 Hz, C-9), 73.2 (d, $^1J_{PC}$ = 110 Hz, C-10), 73.4 (s, C-5), 73.5 (s, C-7), 74.5 (s, C-6), 107.5 (d, $^3J_{PC}$ = 9 Hz, C-13), 122.8 (d, $^2J_{PC}$ = 21 Hz, C-12), 146.6 (d, $^1J_{PC}$ = 127 Hz, C-11), 158.5 (d, $^3J_{PC}$ = 7 Hz, C-14) ppm; **$^{29}Si\{^1H\}$ -NMR** (99.39 MHz, $CDCl_3$): δ = -3.0 (s, $Si_{terminal}$), +0.6 (s, Si_{intern}) ppm; **$^{31}P\{^1H\}$ -NMR** (202.53 MHz, $CDCl_3$): δ = 10.1 (s) ppm.

7.6.2.2 Synthese des Carbosilan-Phenylphosphan-Sulfids **6b**

Nach **AAV 3b** werden 330 mg (0.17 mmol) **4b** mit 22.2 mg (0.69 mmol) Schwefel umgesetzt. Die Titelverbindung **6b** erhält man in Form eines hoch viskosen, orangeroten Öls.

Ausbeute: quantitativ (350 mg, 0.17 mmol) bezogen auf **4b**.

$C_{108}H_{120}Fe_4P_4S_4Si_5$ (2034.07 g/mol): **EA** [%] ber.: C 63.77; H 5.95; gef.: C 64.37; H 6.19; **IR** (NaCl): $\tilde{\nu}$ = 655 (s, $\nu_{P=S}$), 694 (m, $\gamma_{Ph-Ring}$), 733 (m, $\gamma_{C(Ph)-H}$, monosubstituiertes Benzol), 815/832 (s, ν_{Si-C}), 1248 (m, δ_{Si-Me}), 1436/1481 (w, $\nu_{C=C}$), 2872/2914/2954 (m, ν_{Csp^3-H}), 3056/3075 (m, ν_{Csp^2-H}) cm^{-1} ; **1H -NMR** (500.3 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.12 (s, H-4), 0.49 (m, H-1), 0.61 (m, H-3), 1.23 (m, H-2), 4.01 (vt, $^{3/4}J_{HH}$ = 1.7 Hz, H-6), 4.32 (vt, $^{3/4}J_{HH}$ = 1.7 Hz, H-7), 4.42 (dvt, $^3J_{PH}$ = 2.1 Hz, $^{3/4}J_{HH}$ = 1.7 Hz, H-9), 4.44 (dvt, $^4J_{PH}$ = 1.9 Hz, $^{3/4}J_{HH}$ = 1.7 Hz, H-8), 7.38 - 7.49 (kB, H-13, H-14), 7.68 - 7.74 (m, H-12) ppm; **$^{13}C\{^1H\}$ -NMR** (125.81 MHz, $CDCl_3$): δ = -1.9 (s, C-4), 17.6 (s, C-1), 18.8 (s, C-2), 21.7 (s, C-3), 72.3 (d, $^3J_{PC}$ = 10 Hz, C-8), 73.0 (d, $^2J_{PC}$ = 13 Hz, C-9), 73.5 (s, C-7), 73.6 (s, C-5), 74.7 (s, C-6), 74.9 (d, $^1J_{PC}$ = 98 Hz, C-10), 128.3 (d, $^3J_{PC}$ = 12 Hz, C-13), 131.3 (d, $^4J_{PC}$ = 3 Hz, C-14), 131.8 (d, $^2J_{PC}$ = 11 Hz, C-12), 134.8 (d, $^1J_{PC}$ = 87 Hz, C-11) ppm; **$^{29}Si\{^1H\}$ -NMR** (99.39 MHz, $CDCl_3$): δ = -3.0 (s, $Si_{terminal}$), +0.6 (s, Si_{intern}) ppm; **$^{31}P\{^1H\}$ -NMR** (202.53 MHz, $CDCl_3$): δ = 41.5 (s) ppm.

7.6.2.3 Synthese des Carbosilan-Cyclohexylphosphan-Sulfids **6c**

Nach **AAV 3b** werden 295 mg (0.15 mmol) **4c** mit 19.4 mg (0.60 mmol) Schwefel umgesetzt. Die Titelverbindung **6c** erhält man in Form eines hoch viskosen, gelborangen Öls.

Ausbeute: quantitativ (310 mg, 0.15 mmol) bezogen auf **4c**.

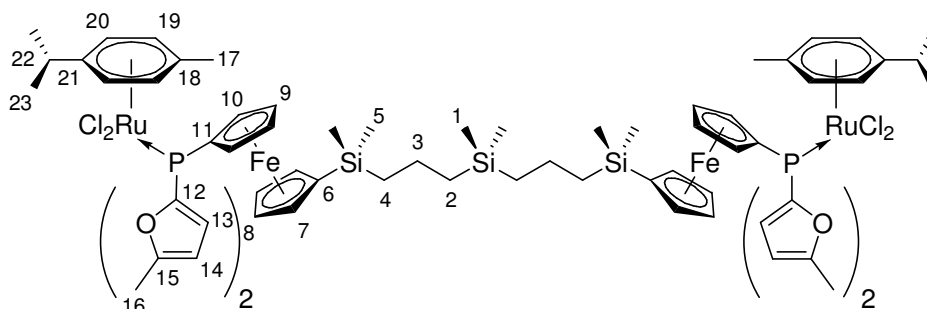
$C_{108}H_{168}Fe_4P_4S_4Si_5$ (2082.45 g/mol): **EA** [%] ber.: C 62.29; H 8.13; gef.: C 62.45; H 8.50; **IR** (NaCl): $\tilde{\nu}$ = 621/641 (m, $\nu_{P=S}$), 818/831 (s, ν_{Si-C}), 1247 (m, δ_{Si-Me}), 2852/2928 (s, ν_{Csp^3-H}), 3088 (w, ν_{Csp^2-H}) cm^{-1} ; **1H -NMR** (500.3 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.19 (s, H-4), 0.47 (m, H-1), 0.66 (m, H-3), 0.95 - 1.30 (kB, H-11 - H-16), 1.30 (m, H-2), 1.59 - 1.98 (kB, H-11 - H-16), 4.11 (vt, $^{3/4}J_{HH}$ = 1.7 Hz, H-6), 4.33 (dvt, $^4J_{PH}$ = 1.8 Hz, $^{3/4}J_{HH}$ = 1.7 Hz, H-8), 4.34 (dvt, $^3J_{PH}$ = 1.8 Hz, $^{3/4}J_{HH}$ = 1.7 Hz, H-9), 4.55 (vt, $^{3/4}J_{HH}$ = 1.7 Hz, H-7) ppm; **$^{13}C\{^1H\}$ -NMR** (125.81 MHz, $CDCl_3$): δ = -2.0 (s, C-4), 17.5 (s, C-1), 18.7 (s, C-2), 21.7 (s, C-3), 25.8 (d, $^3J_{PC}$ = 2 Hz, C-14/15), 25.9 (d, $^3J_{PC}$ = 1 Hz, C-14/15), 26.7 (d, $^2J_{PC}$ = 13 Hz, C-12/13), 26.7 (d, $^2J_{PC}$ = 13 Hz, C-12/13), 26.8 (d, $^4J_{PC}$ = 3 Hz, C-16), 38.0 (d, $^1J_{PC}$ = 53 Hz, C-11), 70.9 (d, $^3J_{PC}$ = 9 Hz, C-8), 71.6 (d, $^2J_{PC}$ = 10 Hz, C-9), 73.0 (s, C-5), 73.9 (d, $^1J_{PC}$ = 79 Hz, C-10), 73.9 (s, C-7), 74.5 (s, C-6) ppm; **$^{29}Si\{^1H\}$ -NMR** (99.39 MHz, $CDCl_3$): δ = -3.1 (s, $Si_{terminal}$), +0.7 (s, Si_{intern}) ppm; **$^{31}P\{^1H\}$ -NMR** (202.53 MHz, $CDCl_3$): δ = 57.1 (s) ppm.

7.7 Synthese der Ferrocenylphosphan-(*p*-Cymen)RuCl₂-Komplexe **7a-c**/**8a-c**/**9a-c**

7.7.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der zweifach-substituierten Carbosilan-Ferrocenylphosphan-(*p*-Cymen)RuCl₂-Komplexe **7a-c** (AAV **4a**)

1.0 Eq. der Carbosilan-Ferrocenylphosphane **3a-c** und 1.0 Eq. [(*p*-Cymen)RuCl₂]₂ werden in Dichlormethan (25 mL/mmol) gelöst, zwei Stunden bei 25 °C gerührt und das Lösungsmittel im Anschluss am Ölpumpenvakuum entfernt. Die in ölig-viskoser Form zurückbleibenden Rohprodukte **7a-c** werden mit 10 mL einer 1:1-Mischung aus Diethylether und *n*-Pentan versetzt und einige Minuten im Ultraschallbad behandelt. Man lässt die Feststoffe absetzen, entfernt die überstehenden Lösungen durch Dekantieren und trocknet am Ölpumpenvakuum. Der Waschvorgang wird bei Bedarf weitere zwei bis drei Male durchgeführt und die Produkte dann über Nacht am Ölpumpenvakuum getrocknet. Auf diesem Wege erhält man die Titelverbindungen **7a-c** analysenrein in Form roter feinpulveriger Feststoffe in annähernd quantitativer Ausbeute.

7.7.1.1 Synthese des Methylfurylphosphan-(*p*-Cymen)RuCl₂-Komplexes **7a**



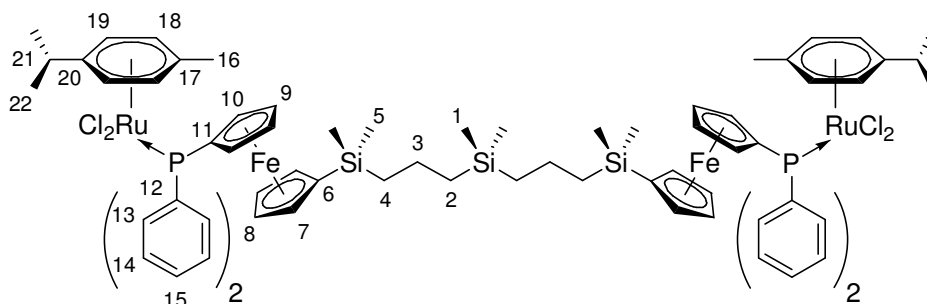
Nach **AAV 4a** werden 205 mg (0.20 mmol) **3a** mit 124 mg (0.20 mmol) [(*p*-Cymen)RuCl₂]₂ umgesetzt. Die Titelverbindung **7a** wird in Form eines roten Pulvers erhalten.

Ausbeute: 96 % (315 mg, 0.19 mmol) bezogen auf **3a**.

C₇₂H₉₄Cl₄Fe₂O₄P₂Ru₂Si₃ (1625.36 g/mol): **EA** [%] ber.: C 53.20; H 5.83; gef.: C 53.25; H 5.96; **MP**: 94 - 95 °C; **IR** (NaCl): $\tilde{\nu}$ = 800/830 (s, $\nu_{\text{Si-C}}$), 1024/1040 (s, $\nu_{\text{C-O-C}}$), 1246 (m, $\delta_{\text{Si-Me}}$), 1592 (m, $\nu_{\text{C=C}}$), 2871/2917/2955 (m, $\nu_{\text{Csp}^3\text{-H}}$), 3040 (w, $\nu_{\text{Csp}^2\text{-H}}$) cm⁻¹; **¹H-NMR** (500.3 MHz, CDCl₃): δ = -0.10 (s, H-1), 0.14 (s, H-5), 0.49 (m, H-2), 0.64 (m, H-4), 1.06 (d, $^3J_{\text{HH}}$ =

6.9 Hz, H-23), 1.29 (m, H-3), 1.85 (s, H-17), 2.45 (s, H-16), 2.73 (sept, $^3J_{HH} = 6.9$ Hz, H-22), 3.92 (vt, $^{3/4}J_{HH} = 1.7$ Hz, H-7), 4.24 (vt, $^{3/4}J_{HH} = 1.7$ Hz, H-8), 4.30 (dvt, $^4J_{PH} = 1.9$ Hz, $^{3/4}J_{HH} = 1.7$ Hz, H-9), 4.53 (dvt, $^3J_{PH} = 1.9$ Hz, $^{3/4}J_{HH} = 1.7$ Hz, H-10), 5.25 (m, H-20), 5.39 (m, $^3J_{PH} = 1.5$ Hz, H-19), 6.14 (ddq, $^4J_{PH} = 1.3$ Hz, $^3J_{HH} = 3.3$ Hz, $^4J_{HH} = 1.0$ Hz, H-14), 6.94 (ddq, $^3J_{PH} = 1.5$ Hz, $^3J_{HH} = 3.3$ Hz, $^5J_{HH} = 0.4$ Hz, H-13) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.81 MHz, CDCl_3): $\delta = -3.1$ (s, C-1), -2.1 (s, C-5), 14.2 (s, C-16), 17.4 (s, C-17), 18.5 (s, C-3), 20.0 (s, C-2), 21.3 (s, C-4), 21.9 (s, C-23), 30.2 (s, C-22), 70.8 (d, $^3J_{PC} = 9$ Hz, C-9), 72.5 (s, C-6), 73.0 (d, $^2J_{PC} = 12$ Hz, C-10), 74.1 (s, C-7/C-8), 74.1 (s, C-7/C-8), 74.9 (d, $^1J_{PC} = 55$ Hz, C-11), 85.6 (d, $^2J_{PC} = 7$ Hz, C-20), 90.9 (d, $^2J_{PC} = 5$ Hz, C-19), 94.6 (s, C-18), 107.8 (d, $^3J_{PC} = 7$ Hz, C-14), 108.9 (s, C-21), 124.3 (d, $^2J_{PC} = 14$ Hz, C-13), 144.9 (d, $^1J_{PC} = 74$ Hz, C-12), 156.5 (d, $^3J_{PC} = 5$ Hz, C-15) ppm; $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (49.66 MHz, CDCl_3): $\delta = -3.2$ (s, $\text{Si}_{\text{terminal}}$), $+0.9$ (s, $\text{Si}_{\text{intern}}$) ppm; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101.25 MHz, CDCl_3): $\delta = -3.7$ (s) ppm.

7.7.1.2 Synthese des Phenylphosphan-(*p*-Cymen)RuCl₂-Komplexes **7b**



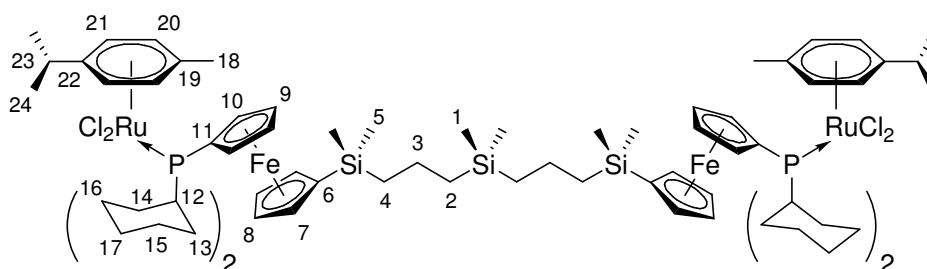
Nach **AAV 4a** werden 340 mg (0.34 mmol) **3b** mit 209 mg (0.34 mmol) [(*p*-Cymen)RuCl₂]₂ umgesetzt. Die Titelverbindung **7b** wird in Form eines roten Pulvers erhalten.

Ausbeute: 98 % (535 mg, 0.33 mmol) bezogen auf **3b**.

$\text{C}_{76}\text{H}_{94}\text{Cl}_4\text{Fe}_2\text{P}_2\text{Ru}_2\text{Si}_3$ (1609.41 g/mol): **EA** [%] ber.: C 56.72; H 5.89; gef.: C 57.17; H 6.11; **MP**: 119 - 120 °C; **IR** (NaCl): $\tilde{\nu} = 698$ (m, $\nu_{\text{Ph-Ring}}$), 749 (s, $\nu_{\text{C(Ph)-H}}$, monosubstituiertes Benzol), 802/831 (m, $\nu_{\text{Si-C}}$), 1248 (m, $\delta_{\text{Si-Me}}$), 1434/1482 (m, $\nu_{\text{C=C}}$), 2871/2911/2958 (m, $\nu_{\text{Csp}^3\text{-H}}$), 3053 (m, $\nu_{\text{Csp}^2\text{-H}}$) cm^{-1} ; ^1H -NMR (500.3 MHz, CDCl_3): $\delta = -0.13$ (s, H-1), 0.08 (s, H-5), 0.44 (m, H-2), 0.57 (m, H-4), 0.96 (d, $^3J_{HH} = 7.0$ Hz, H-22), 1.22 (m, H-3), 1.79 (s, H-17), 2.56 (sept, $^3J_{HH} = 7.0$ Hz, H-21), 3.60 (vt, $^{3/4}J_{HH} = 1.7$ Hz, H-7), 3.85 (vt, $^{3/4}J_{HH} = 1.7$ Hz, H-8), 4.31 (dvt, $^4J_{PH} = 1.3$ Hz, $^{3/4}J_{HH} = 1.7$ Hz, H-9), 4.48 (dvt, $^3J_{PH} = 1.9$ Hz, $^{3/4}J_{HH} = 1.7$ Hz, H-10), 5.10 (m, H-19), 5.14 (m, $^3J_{PH} = 1.2$ Hz, H-18), 7.29 - 7.46 (kB, H-14, H-15), 7.85 -

7.92 (m, H-13) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (62.90 MHz, CDCl_3): δ = -3.4 (s, C-1), -2.4 (s, C-5), 16.9 (s, C-16), 18.1 (s, C-3), 19.5 (s, C-2), 20.8 (s, C-4), 21.5 (s, C-22), 29.6 (s, C-21), 71.1 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 8 Hz, C-9), 71.8 (s, C-6), 73.6 (s, C-7), 74.3 (s, C-8), 74.5 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 11 Hz, C-10), 76.5 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 49 Hz, C-11), 85.6 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 6 Hz, C-19), 90.0 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 4 Hz, C-18), 94.6 (s, C-17), 108.6 (s, C-20), 128.2 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 10 Hz, C-14), 129.7 (s, C-15), 133.6 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 10 Hz, C-13), 136.1 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 47 Hz, C-12) ppm; $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (49.66 MHz, CDCl_3): δ = -3.1 (s, $\text{Si}_{\text{terminal}}$), +0.8 (s, $\text{Si}_{\text{intern}}$) ppm; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101.25 MHz, CDCl_3): δ = 18.1 (s) ppm.

7.7.1.3 Synthese des Cyclohexylphosphan-(*p*-Cymen)RuCl₂-Komplexes 7c



Nach **AAV 4a** werden 225 mg (0.22 mmol) **3c** mit 135 mg (0.22 mmol) [(*p*-Cymen)RuCl₂]₂ umgesetzt. Die Titelverbindung **7c** wird in Form eines roten Pulvers erhalten.

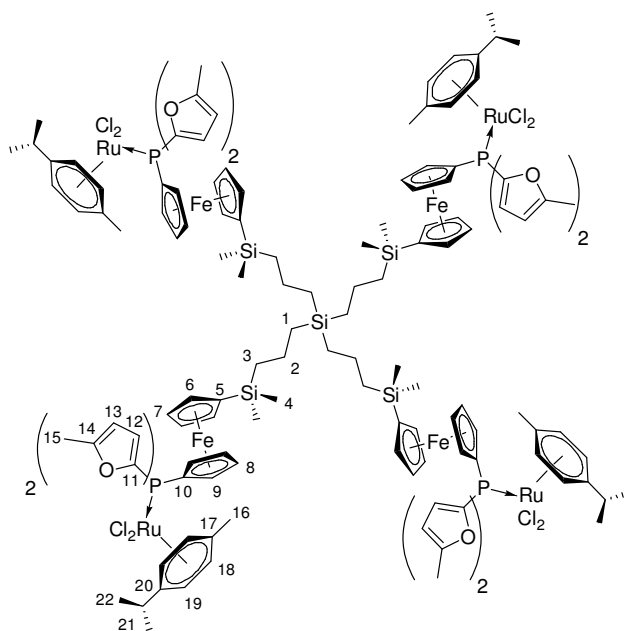
Ausbeute: 95 % (340 mg, 0.21 mmol) bezogen auf **3c**.

$\text{C}_{76}\text{H}_{118}\text{Cl}_4\text{Fe}_2\text{P}_2\text{Ru}_2\text{Si}_3$ (1633.60 g/mol): **EA** [%] ber.: C 55.88; H 7.28; gef.: C 56.43; H 7.77; **MP**: 140 - 141 °C; **IR** (NaCl): $\tilde{\nu}$ = 801/830 (s, $\nu_{\text{Si-C}}$), 1248 (m, $\delta_{\text{Si-Me}}$), 2851/2919 (s, $\nu_{\text{Csp}^3\text{-H}}$) cm^{-1} ; ^1H -NMR (500.3 MHz, CDCl_3): δ = 0.08 (s, H-1), 0.23 (s, H-5), 0.52 (m, H-2), 0.71 (m, H-4), 0.99 - 1.46 (kB, H-12 - H-17), 1.11 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.0 Hz, H-24), 1.36 (m, H-3), 1.53 - 2.10 (kB, H-12 - H-17), 1.86 (s, H-18), 2.22 - 2.59 (kB, H-12 - H-17), 2.62 (sept, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.0 Hz, H-23), 4.09 (vt, $^{3/4}J_{\text{HH}}$ = 1.7 Hz, H-7), 4.42 (vt, $^{3/4}J_{\text{HH}}$ = 1.7 Hz, H-8), 4.45 (kB, H-9, H-10), 4.83 (m, H-21), 4.94 (m, H-20) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (62.90 MHz, CDCl_3): δ = -3.2 (s, C-1), -2.1 (s, C-5), 17.6 (s, C-18), 18.4 (s, C-3), 19.9 (s, C-2), 21.2 (s, C-4), 22.4 (s, C-24), 26.2 (s, C-17), 27.8 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 12 Hz, C-15/16), 28.1 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 12 Hz, C-15/16), 29.4 (s, C-13/14), 30.0 (s, C-13/14), 30.3 (s, C-23), 39.9 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 20 Hz, C-12), 69.9 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 7 Hz, C-9), 72.1 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 9 Hz, C-10), 72.9 (s, C-6), 73.5 (s, C-8), 74.2 (s, C-7), 82.1 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 30 Hz, C-11), 85.2 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 5 Hz, C-21), 89.6 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 4 Hz, C-20), 93.9 (s, C-19), 106.8 (s, C-22) ppm; $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (49.66 MHz, CDCl_3): δ = -2.8 (s, $\text{Si}_{\text{terminal}}$), +1.0 (s, $\text{Si}_{\text{intern}}$) ppm; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101.25 MHz, CDCl_3): δ = 16.5 (s) ppm.

7.7.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der vierfach-substituierten Carbosilan-Ferrocenylphosphan-(*p*-Cymen)RuCl₂-Komplexe **8a-c** (AAV 4b)

1.0 Eq. der Carbosilan-Ferrocenylphosphane **4a-c** und 2.0 Eq. [(*p*-Cymen)RuCl₂]₂ werden in Dichlormethan (50 mL/mmol) gelöst, fünf Stunden bei 25 °C gerührt und das Lösungsmittel im Anschluss am Ölpumpenvakuum entfernt. Die in ölig-viskoser Form zurückbleibenden Rohprodukte **8a-c** werden mit 10 mL Diethylether versetzt und einige Minuten im Ultraschallbad behandelt. Die überstehenden Lösungen werden abdekantiert, Lösungsmittelreste werden am Ölpumpenvakuum entfernt. Der Waschvorgang wird bei Bedarf weitere zwei bis drei Male durchgeführt und die Produkte dann über Nacht am Ölpumpenvakuum getrocknet. Man erhält die Titelverbindungen **8a-c** analysenrein in Form tiefroter feinpulveriger Feststoffe in nahezu quantitativer Ausbeute.

7.7.2.1 Synthese des Methylfurylphosphan-(*p*-Cymen)RuCl₂-Komplexes **8a**



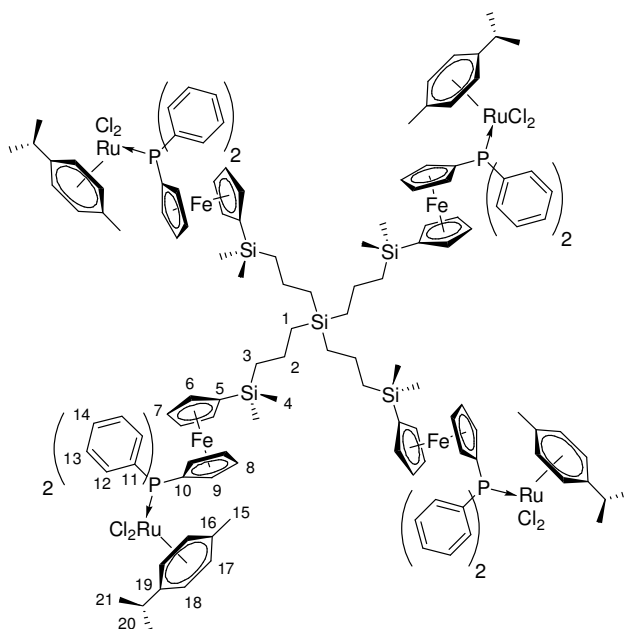
Nach AAV 4b werden 490 mg (0.25 mmol) **4a** mit 310 mg (0.51 mmol) [(*p*-Cymen)RuCl₂]₂ umgesetzt. Die Titelverbindung **8a** wird in Form eines dunkelroten Pulvers erhalten.

Ausbeute: 95 % (760 mg, 0.24 mmol) bezogen auf **4a**.

C₁₄₀H₁₇₆Cl₈Fe₄O₈P₄Ru₄Si₅ (3162.50 g/mol): **EA** [%] ber.: C 53.17; H 5.61; gef.: C 53.09; H 5.87; **MP**: 132 - 133 °C; **IR** (NaCl): $\tilde{\nu}$ = 798/832 (m, $\nu_{\text{Si-C}}$), 1024 (s, $\nu_{\text{C-O-C}}$), 1248 (m, $\delta_{\text{Si-Me}}$),

1592 (m, $\nu_{C=C}$), 2917/2958 (m, ν_{Csp^3-H}) cm^{-1} ; 1H -NMR (250.13 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.12 (s, H-4), 0.45 (m, H-1), 0.61 (m, H-3), 1.07 (d, $^3J_{HH}$ = 7.0 Hz, H-22), 1.23 (m, H-2), 1.85 (s, H-16), 2.45 (s, H-15), 2.73 (sept, $^3J_{HH}$ = 7.0 Hz, H-21), 3.91 (vt, $^{3/4}J_{HH}$ = 1.7 Hz, H-6), 4.23 (vt, $^{3/4}J_{HH}$ = 1.7 Hz, H-7), 4.29 (dvt, $^4J_{PH}$ = 1.7 Hz, $^{3/4}J_{HH}$ = 1.7 Hz, H-8), 4.53 (dvt, $^3J_{PH}$ = 1.9 Hz, $^{3/4}J_{HH}$ = 1.7 Hz, H-9), 5.26 (m, H-19), 5.39 (m, $^3J_{PH}$ = 1.4 Hz, H-18), 6.13 (ddq, $^4J_{PH}$ = 1.3 Hz, $^3J_{HH}$ = 3.2 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.0 Hz, H-13), 6.92 (ddq, $^3J_{PH}$ = 1.5 Hz, $^3J_{HH}$ = 3.2 Hz, $^5J_{HH}$ = 0.4 Hz, H-12) ppm; $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (125.81 MHz, $CDCl_3$): δ = -2.2 (s, C-4), 14.1 (s, C-15), 17.3 (s, C-1), 17.3 (s, C-16), 18.6 (s, C-2), 21.5 (s, C-3), 21.8 (s, C-22), 30.1 (s, C-21), 70.6 (d, $^3J_{PC}$ = 9 Hz, C-8), 72.4 (s, C-5), 73.0 (d, $^2J_{PC}$ = 12 Hz, C-9), 74.0 (s, C-6), 74.1 (s, C-7), 74.6 (d, $^1J_{PC}$ = 55 Hz, C-10), 85.5 (d, $^2J_{PC}$ = 6 Hz, C-19), 90.8 (d, $^2J_{PC}$ = 5 Hz, C-18), 94.5 (s, C-17), 107.7 (d, $^3J_{PC}$ = 7 Hz, C-13), 108.7 (s, C-20), 124.1 (d, $^2J_{PC}$ = 15 Hz, C-12), 144.8 (d, $^1J_{PC}$ = 74 Hz, C-11), 156.4 (d, $^3J_{PC}$ = 4 Hz, C-14) ppm; $^{29}Si\{^1H\}$ -NMR (49.66 MHz, $CDCl_3$): δ = -3.2 (s, $Si_{terminal}$), +0.5 (s, Si_{intern}) ppm; $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (101.25 MHz, $CDCl_3$): δ = -3.8 (s) ppm.

7.7.2.2 Synthese des Phenylphosphan-(*p*-Cymen)RuCl₂-Komplexes **8b**

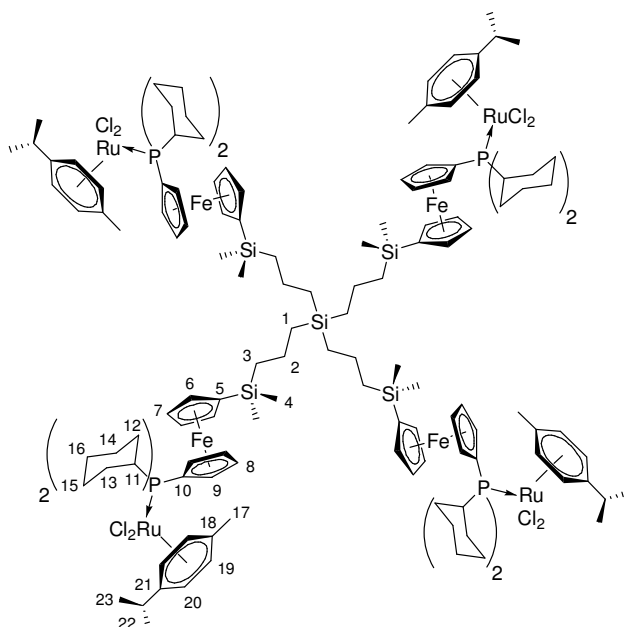


Nach **AAV 4b** werden 435 mg (0.23 mmol) **4b** mit 280 mg (0.46 mmol) [(*p*-Cymen)RuCl₂]₂ umgesetzt. Die Titelverbindung **8b** wird in Form eines roten Pulvers erhalten.

Ausbeute: 97 % (695 mg, 0.22 mmol) bezogen auf **4b**.

$\text{C}_{148}\text{H}_{176}\text{Cl}_8\text{Fe}_4\text{P}_4\text{Ru}_4\text{Si}_5$ (3130.59 g/mol): **EA** [%] ber.: C 56.78; H 5.67; gef.: C 57.29; H 5.79; **MP**: 164 - 165 °C; **IR** (NaCl): $\tilde{\nu}$ = 698 (s, $\gamma_{\text{Ph-Ring}}$), 733 (s, $\gamma_{\text{C(Ph)-H}}$, monosubstituier-tes Benzol), 813/831 (m, $\nu_{\text{Si-C}}$), 1246 (m, $\delta_{\text{Si-Me}}$), 1434/1482 (m, $\nu_{\text{C=C}}$), 2870/2914/2958 (m, $\nu_{\text{Csp}^3\text{-H}}$), 3052 (m, $\nu_{\text{Csp}^2\text{-H}}$) cm^{-1} ; **$^1\text{H-NMR}$** (500.3 MHz, CDCl_3): δ = 0.05 (s, H-4), 0.35 (m, H-1), 0.51 (m, H-3), 0.96 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.0 Hz, H-21), 1.12 (m, H-2), 1.79 (s, H-15), 2.55 (sept, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.0 Hz, H-20), 3.58 (vt, $^{3/4}J_{\text{HH}}$ = 1.7 Hz, H-6), 3.83 (vt, $^{3/4}J_{\text{HH}}$ = 1.7 Hz, H-7), 4.30 (dvt, $^4J_{\text{PH}}$ = 1.5 Hz, $^{3/4}J_{\text{HH}}$ = 1.7 Hz, H-8), 4.47 (dvt, $^3J_{\text{PH}}$ = 1.8 Hz, $^{3/4}J_{\text{HH}}$ = 1.7 Hz, H-9), 5.09 (m, H-18), 5.13 (m, $^3J_{\text{PH}}$ = 1.2 Hz, H-17), 7.37 - 7.45 (kB, H-13, H-14), 7.85 - 7.91 (m, H-12) ppm; **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (125.81 MHz, CDCl_3): δ = -2.0 (s, C-4), 17.3 (s, C-15), 17.5 (s, C-1), 18.7 (s, C-2), 21.7 (s, C-3), 21.9 (s, C-21), 30.1 (s, C-20), 70.7 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 8 Hz, C-8), 72.4 (s, C-5), 74.1 (s, C-6), 74.9 (s, C-7), 75.0 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 10 Hz, C-9), 76.9 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 50 Hz, C-10), 86.0 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 6 Hz, C-18), 90.3 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 4 Hz, C-17), 95.2 (s, C-16), 109.5 (s, C-19), 127.6 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 10 Hz, C-13), 130.2 (d, $^4J_{\text{PC}}$ = 2 Hz, C-14), 134.2 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 9 Hz, C-12), 136.6 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 47 Hz, C-11) ppm; **$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (49.66 MHz, CDCl_3): δ = -3.1 (s, $\text{Si}_{\text{terminal}}$), +0.5 (s, $\text{Si}_{\text{intern}}$) ppm; **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (101.25 MHz, CDCl_3): δ = 18.1 (s) ppm.

7.7.2.3 Synthese des Cyclohexylphosphan-(*p*-Cymen) RuCl_2 -Komplexes **8c**



Nach **AAV 4b** werden 390 mg (0.20 mmol) **4c** mit 245 mg (0.40 mmol) $[(p\text{-Cymen})\text{RuCl}_2]_2$ umgesetzt. Die Titelverbindung **8c** wird in Form eines roten Pulvers erhalten.

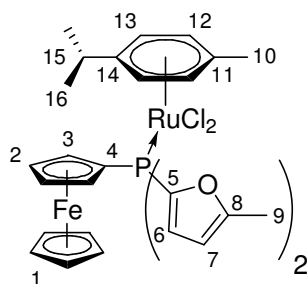
Ausbeute: 96 % (610 mg, 0.19 mmol) bezogen auf **4c**.

$C_{148}H_{224}Cl_8Fe_4P_4Ru_4Si_5$ (3178.97 g/mol): **EA** [%] ber.: C 55.92; H 7.10; gef.: C 56.06; H 7.30; **MP**: 147 - 148 °C; **IR** (NaCl): $\tilde{\nu}$ = 802/830 (s, ν_{Si-C}), 1248 (m, δ_{Si-Me}), 2851/2919 (s, ν_{Csp^3-H}), 3044 (w, ν_{Csp^2-H}) cm^{-1} ; **1H -NMR** (500.3 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.26 (s, H-4), 0.51 (m, H-1), 0.71 (m, H-3), 1.15 (d, $^3J_{HH}$ = 7.0 Hz, H-23), 1.29 (m, H-2), 1.34 (m, H-14/15), 1.35 (m, H-16), 1.74 (m, H-16), 1.84 (m, H-12/13), 1.88 (s, H-17), 1.90 (m, H-14/15), 2.01 (m, H-12/13), 2.41 (m, H-12/13), 2.47 (m, H-12/13), 2.58 (m, H-11), 2.65 (sept, $^3J_{HH}$ = 7.0 Hz, H-22), 4.11 (vt, $^{3/4}J_{HH}$ = 1.7 Hz, H-6), 4.44 (vt, $^{3/4}J_{HH}$ = 1.7 Hz, H-7), 4.47 (kB, H-8, H-9), 4.82 (m, H-20), 4.96 (m, H-19) ppm; **$^{13}C\{^1H\}$ -NMR** (125.81 MHz, $CDCl_3$): δ = -2.2 (s, C-4), 17.3 (c, C-1), 17.6 (br. s, C-17), 18.5 (s, C-2), 21.5 (s, C-3), 22.3 (s, C-23), 26.1 (s, C-16), 27.8 (d, $^3J_{PC}$ = 10 Hz, C-14/15), 28.0 (d, $^3J_{PC}$ = 11 Hz, C-14/15), 29.3 (s, C-12/13), 29.8 (s, C-12/13), 30.3 (s, C-22), 40.0 (d, $^1J_{PC}$ = 20 Hz, C-11), 69.9 (d, $^3J_{PC}$ = 7 Hz, C-8), 72.1 (d, $^2J_{PC}$ = 9 Hz, C-9), 72.7 (s, C-5), 73.4 (s, C-7), 74.1 (d, J_{PC} = 6 Hz, C-6), 82.1 (d, $^1J_{PC}$ = 30 Hz, C-10), 85.1 (br. s, C-20), 89.6 (br. s, C-19), 93.8 (s, C-18), 106.7 (s, C-21) ppm; **$^{29}Si\{^1H\}$ -NMR** (49.66 MHz, $CDCl_3$): δ = -2.8 (s, $Si_{terminal}$), +0.6 (s, Si_{intern}) ppm; **$^{31}P\{^1H\}$ -NMR** (101.25 MHz, $CDCl_3$): δ = 16.3 (s) ppm.

7.7.3 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der monomeren Ferrocenylphosphan-(*p*-Cymen)RuCl₂-Komplexe **9a-c** (AAV **4c**)

1.0 Eq. der 1-Brom-1'-phosphanylferrocene **1a-c** werden in Tetrahydrofuran (10 mL/mmol) gelöst, auf -40 °C gekühlt und tropfenweise mit 1.1 Eq. *n*-Butyllithium (2.5M in *n*-Hexan) versetzt. Man lässt 30 bis 45 Minuten bei dieser Temperatur rühren, gibt langsam 1.0 mL Methanol zu, entfernt das Kältebad und lässt auf 25 °C erwärmen. Anschließend wird die Reaktionslösung am Ölpumpenvakuum eingeeengt, der Rückstand in Diethylether aufgenommen und die erhaltene Suspension durch eine zwei cm dicke Schicht Aluminiumoxid filtriert.

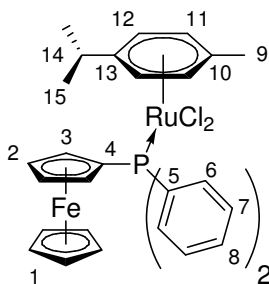
Man engt das Filtrat im Feinvakuum ein, versetzt mit Dichlormethan (10 mL/mmol) und gibt 0.5 Eq. [(*p*-Cymen)RuCl₂]₂ in einer Portion zu. Es wird zwei Stunden bei 25 °C gerührt, anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile am Feinvakuumvakuum entfernt und die in öligor Form zurückbleibenden Rohprodukte **9a-c** drei Mal mit je 10 mL *n*-Pentan gewaschen. Nach Trocknung am Ölpumpenvakuum erhält man die Titelverbindungen **9a-c** analysenrein in Form rotoranger bis roter, feinpulveriger Feststoffe.

7.7.3.1 Synthese des Methylfurylphosphan-(*p*-Cymen)RuCl₂-Komplexes **9a**

Nach **AAV 4c** werden 625 mg (1.37 mmol) **1a** mit 0.60 mL (1.50 mmol) *n*-Butyllithium (2.5M in *n*-Hexan) lithiiert und die metallierte Spezies durch Zugabe von 1.0 mL Methanol protoniert. Das hierdurch zugängliche monosubstituierte Ferrocenylphosphan FcP(MeFur)₂ **2a** wird anschließend mit 419 mg (0.68 mmol) [(*p*-Cymen)RuCl₂]₂ in das gewünschte Produkt **9a** überführt. Nach Waschen mit *n*-Pentan erhält man die Titelverbindung **9a** in Form eines roten Pulvers.

Ausbeute: 96 % (900 mg, 1.31 mmol) bezogen auf **1a**.

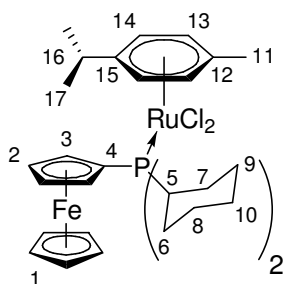
C₃₀H₃₃Cl₂FeO₂PRu (684.38 g/mol): **EA** [%] ber.: C 52.65; H 4.86; gef.: C 52.64; H 4.71; **MP**: 170 - 175 °C (Zers.); **IR** (NaCl): $\tilde{\nu}$ = 1024 (s, $\nu_{\text{C-O-C}}$), 1592 (m, $\nu_{\text{C=C}}$), 2855/2917/2958 (m, $\nu_{\text{Csp}^3\text{-H}}$), 3045 (w, $\nu_{\text{Csp}^2\text{-H}}$) cm⁻¹; **¹H-NMR** (500.3 MHz, CDCl₃): δ = 1.06 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.9 Hz, H-16), 1.86 (s, H-10), 2.44 (s, H-9), 2.73 (sept, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.9 Hz, H-15), 4.06 (s, H-1), 4.35 (dvt, $^4J_{\text{PH}}$ = 1.8 Hz, $^{3/4}J_{\text{HH}}$ = 1.7 Hz, H-2), 4.54 (dvt, $^3J_{\text{PH}}$ = 1.6 Hz, $^{3/4}J_{\text{HH}}$ = 1.7 Hz, H-3), 5.26 (m, H-13), 5.40 (m, $^3J_{\text{PH}}$ = 1.4 Hz, H-12), 6.11 (ddq, $^4J_{\text{PH}}$ = 1.1 Hz, $^3J_{\text{HH}}$ = 3.4 Hz, $^4J_{\text{HH}}$ = 1.1 Hz, H-7), 6.87 (ddq, $^3J_{\text{PH}}$ = 1.4 Hz, $^3J_{\text{HH}}$ = 3.4 Hz, $^5J_{\text{HH}}$ = 0.4 Hz, H-6) ppm; **¹³C{¹H}-NMR** (125.81 MHz, CDCl₃): δ = 14.1 (s, C-9), 17.4 (s, C-10), 21.8 (s, C-16), 30.2 (s, C-15), 70.1 (s, C-1), 70.2 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 9 Hz, C-2), 73.4 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 12 Hz, C-3), 74.3 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 56 Hz, C-4), 85.6 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 6 Hz, C-13), 90.9 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 5 Hz, C-12), 94.6 (s, C-11), 107.7 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 6 Hz, C-7), 108.8 (s, C-14), 124.0 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 14 Hz, C-6), 145.1 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 74 Hz, C-5), 156.5 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 5 Hz, C-8) ppm; **³¹P{¹H}-NMR** (101.25 MHz, CDCl₃): δ = -3.8 (s) ppm.

7.7.3.2 Synthese des Phenylphosphan-(*p*-Cymen)RuCl₂-Komplexes **9b**

Nach **AAV 4c** werden 580 mg (1.29 mmol) **1b** mit 0.57 mL (1.42 mmol) *n*-Butyllithium (2.5M in *n*-Hexan) lithiiert und die metallierte Spezies durch Zugabe von 1.0 mL Methanol protoniert. Das hierdurch zugängliche monosubstituierte Ferrocenylphosphan FePPh₂ **2b** wird anschließend mit 395 mg (0.64 mmol) [(*p*-Cymen)RuCl₂]₂ in das gewünschte Produkt **9b** überführt. Nach Waschen mit *n*-Pentan erhält man die Titelverbindung **9b** in Form eines orangeroten Pulvers.

Ausbeute: 95 % (830 mg, 1.23 mmol) bezogen auf **1b**.

C₃₂H₃₃Cl₂FePRu (676.40 g/mol): **EA** [%] ber.: C 56.82; H 4.92; gef.: C 56.71; H 5.15; **MP**: 200 - 205 °C (Zers.); **IR** (NaCl): $\tilde{\nu}$ = 698 (s, $\gamma_{\text{Ph-Ring}}$), 733 (s, $\gamma_{\text{C(Ph)-H}}$, monosubstituiertes Benzol), 1434/1482 (m, $\nu_{\text{C=C}}$), 2869/2924/2961 (m, $\nu_{\text{Csp}^3\text{-H}}$), 3050 (m, $\nu_{\text{Csp}^2\text{-H}}$) cm⁻¹; **¹H-NMR** (500.3 MHz, CDCl₃): δ = 0.97 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.9 Hz, H-15), 1.80 (s, H-9), 2.58 (sept, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.9 Hz, H-14), 3.77 (s, H-1), 4.36 (dvt, $^4J_{\text{PH}}$ = 1.4 Hz, $^{3/4}J_{\text{HH}}$ = 1.8 Hz, H-2), 4.49 (dvt, $^3J_{\text{PH}}$ = 2.0 Hz, $^{3/4}J_{\text{HH}}$ = 1.8 Hz, H-3), 5.11 (m, H-12), 5.14 (m, $^3J_{\text{PH}}$ = 1.5 Hz, H-11), 7.35 - 7.47 (kB, H-7, H-8), 7.87 - 7.93 (m, H-6) ppm; **¹³C{¹H}-NMR** (125.81 MHz, CDCl₃): δ = 17.0 (s, C-9), 21.6 (s, C-15), 29.8 (s, C-14), 69.8 (s, C-1), 69.9 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 8 Hz, C-2), 74.6 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 11 Hz, C-3), 76.7 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 49 Hz, C-4), 85.7 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 6 Hz, C-12), 90.0 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 4 Hz, C-11), 94.7 (s, C-10), 108.8 (s, C-13), 127.2 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 10 Hz, C-7), 129.9 (d, $^4J_{\text{PC}}$ = 2 Hz, C-8), 133.8 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 9 Hz, C-6), 136.0 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 47 Hz, C-5) ppm; **³¹P{¹H}-NMR** (101.25 MHz, CDCl₃): δ = 18.4 (s) ppm.

7.7.3.3 Synthese des Cyclohexylphosphan-(*p*-Cymen)RuCl₂-Komplexes **9c**

Nach **AAV 4c** werden 605 mg (1.31 mmol) **1c** mit 0.58 mL (1.44 mmol) *n*-Butyllithium (2.5M in *n*-Hexan) lithiiert und die metallierte Spezies durch Zugabe von 1.0 mL Methanol protoniert. Das hierdurch zugängliche monosubstituierte Ferrocenylphosphan FcPCy₂ **2c** wird anschließend mit 400 mg (0.65 mmol) [(*p*-Cymen)RuCl₂]₂ in das gewünschte Produkt **9c** überführt. Nach Waschen mit *n*-Pentan erhält man die Titelverbindung **9c** in Form eines hell-roten Pulvers.

Ausbeute: 98 % (885 mg, 1.28 mmol) bezogen auf **1c**.

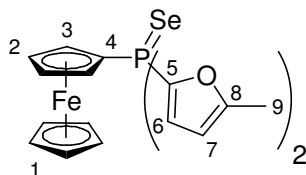
C₃₂H₄₅Cl₂FePRu (688.49 g/mol): **EA** [%] ber.: C 55.82; H 6.59; gef.: C 55.93; H 6.76; **MP**: 190 - 195 °C (Zers.); **IR** (NaCl): $\tilde{\nu}$ = 1445 (m, $\nu_{C=C}$), 2849/2921 (s, ν_{Csp^3-H}), 3046 (w, ν_{Csp^2-H}) cm⁻¹; **¹H-NMR** (500.3 MHz, CDCl₃): δ = 1.14 (d, $^3J_{HH}$ = 6.9 Hz, H-17), 1.19 - 1.42 (kB, H-5 - H-10), 1.68 - 2.07 (kB, H-5 - H-10), 1.89 (s, H-11), 2.35 - 2.64 (kB, H-5 - H-10), 2.68 (sept, $^3J_{HH}$ = 6.9 Hz, H-16), 4.27 (s, H-1), 4.49 (dvt, $^4J_{PH}$ = 0.9 Hz, $^{3/4}J_{HH}$ = 1.8 Hz, H-2), 4.53 (dvt, $^3J_{PH}$ = 1.7 Hz, $^{3/4}J_{HH}$ = 1.8 Hz, H-3), 4.84 (m, H-14), 4.98 (m, H-13) ppm; **¹³C{¹H}-NMR** (125.81 MHz, CDCl₃): δ = 17.7 (s, C-11), 22.5 (s, C-17), 26.3 (d, $^4J_{PC}$ = 1 Hz, C-10), 27.8 (d, $^3J_{PC}$ = 11 Hz, C-8/9), 28.1 (d, $^3J_{PC}$ = 11 Hz, C-8/9), 29.4 (s, C-6/7), 30.0 (s, C-6/7), 30.4 (s, C-16), 39.6 (d, $^1J_{PC}$ = 21 Hz, C-5), 69.5 (d, $^3J_{PC}$ = 7 Hz, C-2), 70.0 (s, C-1), 72.5 (d, $^2J_{PC}$ = 8 Hz, C-3), 82.0 (d, $^1J_{PC}$ = 30 Hz, C-4), 85.4 (d, $^2J_{PC}$ = 5 Hz, C-14), 89.8 (d, $^2J_{PC}$ = 4 Hz, C-13), 93.8 (s, C-12), 107.0 (s, C-15) ppm; **³¹P{¹H}-NMR** (101.25 MHz, CDCl₃): δ = 16.6 (s) ppm.

7.8 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Ferrocenylphosphan-Selenide **10a-c** (AAV 5)

1.0 Eq. der 1-Brom-1'-phosphanylferrocene **1a-c** werden in Tetrahydrofuran (50 mL/mmol) gelöst, auf -40 °C gekühlt und tropfenweise mit 1.1 Eq. *n*-Butyllithium (2.5M in *n*-Hexan) versetzt. Man lässt 30 bis 45 Minuten bei dieser Temperatur rühren, gibt langsam 0.3 mL Methanol zu, entfernt das Kältebad und lässt auf 25 °C erwärmen. Anschließend wird die Reaktionslösung am Ölpumpenvakuum eingengt, der Rückstand in Toluol (25 mL/mmol) aufgenommen und 2.0 Eq. elementares Selen in einer Portion zugegeben.

Man erhitzt für 30 Minuten zum Rückfluss, lässt auf 25 °C abkühlen und filtriert die erhaltene schwarze Suspension durch eine zwei cm dicke Schicht Kieselgur. Das Filtrat wird am Ölpumpenvakuum zur Trockene eingengt und die Titelverbindungen **10a-c** auf diesem Wege analysenrein und in quantitativer Ausbeute in Form oranger Feststoffe erhalten.

7.8.1 Synthese von $\text{FcP}(\text{Se})(2-(5\text{-MeFur}))_2$ (**10a**)



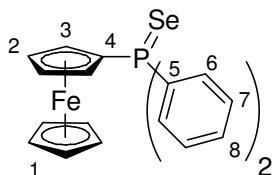
Nach **AAV 5** werden 125 mg (0.27 mmol) **1a** mit 0.12 mL (0.30 mmol) *n*-Butyllithium (2.5M in *n*-Hexan) lithiiert und die metallierte Spezies durch Zugabe von 0.3 mL Methanol protoniert. Das hierdurch zugängliche monosubstituierte Ferrocenylphosphan $\text{FcP}(\text{MeFur})_2$ **2a** wird anschließend mit 43 mg (0.55 mmol) elementarem Selen in die als orangen Feststoff anfallende Titelverbindung **10a** überführt.

Ausbeute: quantitativ (125 mg, 0.27 mmol) bezogen auf **1a**.

$\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{FeO}_2\text{PSe}$ (457.14 g/mol): **EA** [%] ber.: C 52.55; H 4.19; gef.: C 52.38; H 4.12; **MP**: 136 - 138 °C; **IR** (NaCl): $\tilde{\nu}$ = 577 (m, $\nu_{\text{P=Se}}$), 1021 (s, $\nu_{\text{C-O-C}}$), 1590 (m, $\nu_{\text{C=C}}$), 2911/2956 (w, $\nu_{\text{Csp}^3\text{-H}}$), 3091 (w, $\nu_{\text{Csp}^2\text{-H}}$) cm^{-1} ; **$^1\text{H-NMR}$** (500.3 MHz, CDCl_3): δ = 2.32 (br. s, H-9), 4.16 (s, H-1), 4.45 (dvt, $^4J_{\text{PH}} = 1.8$ Hz, $^{3/4}J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, H-2), 4.67 (dvt, $^3J_{\text{PH}} = 2.7$ Hz, $^{3/4}J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, H-3), 6.04 (ddq, $^4J_{\text{PH}} = 1.8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 3.2$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 0.9$ Hz, H-7), 6.88 (ddq, $^3J_{\text{PH}} = 3.2$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 3.2$ Hz, $^5J_{\text{HH}} = 0.4$ Hz, H-6) ppm; **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (125.81 MHz, CDCl_3): δ = 14.0 (s,

C-9), 70.0 (s, C-1), 71.6 (d, $^3J_{PC} = 11$ Hz, C-2), 71.9 (d, $^1J_{PC} = 101$ Hz, C-4), 72.8 (d, $^2J_{PC} = 14$ Hz, C-3), 107.5 (d, $^3J_{PC} = 9$ Hz, C-7), 123.2 (d, $^2J_{PC} = 21$ Hz, C-6), 144.8 (d, $^1J_{PC} = 117$ Hz, C-5), 158.6 (d, $^3J_{PC} = 7$ Hz, C-8) ppm; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101.25 MHz, CDCl_3): $\delta = -7.2$ (s, $\Delta(^{77}\text{Se}^{31}\text{P}) = \pm 378$ Hz) ppm.

7.8.2 Synthese von $\text{FcP}(\text{Se})\text{Ph}_2$ (**10b**)



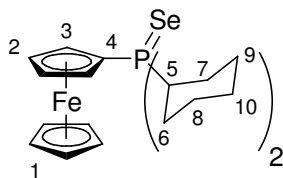
Nach **AAV 5** werden 150 mg (0.33 mmol) **1b** mit 0.15 mL (0.37 mmol) *n*-Butyllithium (2.5M in *n*-Hexan) lithiiert und die metallierte Spezies durch Zugabe von 0.3 mL Methanol protoniert. Das hierdurch zugängliche monosubstituierte Ferrocenylphosphan FcPPh_2 **2b** wird anschließend mit 53 mg (0.67 mmol) elementarem Selen in die als orangen Feststoff anfallende Titelverbindung **10b** überführt.

Ausbeute: quantitativ (150 mg, 0.33 mmol) bezogen auf **1b**.

$\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{FePSe}$ (449.17 g/mol): **EA** [%] ber.: C 58.83; H 4.26; gef.: C 58.90; H 4.28; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101.25 MHz, CDCl_3): $\delta = 30.8$ (s, $\Delta(^{77}\text{Se}^{31}\text{P}) = \pm 366.5$ Hz) ppm.

Alle übrigen analytischen Daten entsprechen denen der Literatur.^[146]

7.8.3 Synthese von $\text{FcP}(\text{Se})\text{Cy}_2$ (**10c**)



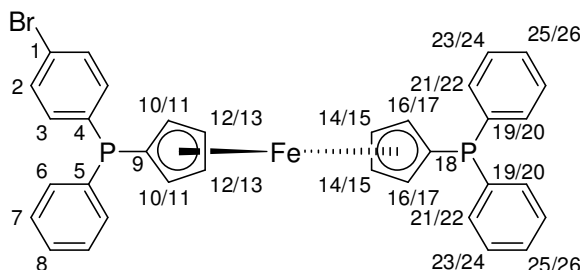
Nach **AAV 5** werden 140 mg (0.30 mmol) **1c** mit 0.13 mL (0.33 mmol) *n*-Butyllithium (2.5M in *n*-Hexan) lithiiert und die metallierte Spezies durch Zugabe von 0.3 mL Methanol protoniert. Das hierdurch zugängliche monosubstituierte Ferrocenylphosphan FcPCy_2 **2c** wird anschließend mit 48 mg (0.61 mmol) elementarem Selen in die als orangen Feststoff anfallende Titelverbindung **10c** überführt.

Ausbeute: quantitativ (140 mg, 0.30 mmol) bezogen auf **1c**.

$C_{22}H_{31}FePSe$ (461.26 g/mol): **EA** [%] ber.: C 57.29; H 6.77; gef.: C 57.40; H 6.99; **MP**: 192 - 193 °C; **IR** (NaCl): $\tilde{\nu}$ = 531/551 (m, $\nu_{P=Se}$), 1441/1453 (m, $\nu_{C=C}$), 2853/2930 (s, ν_{Csp^3-H}), 3097 (w, ν_{Csp^2-H}) cm^{-1} ; **1H -NMR** (250.13 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.97 - 2.10 (kB, H-5 - H-10), 4.26 (s, H-1), 4.36 (dvt, $^3J_{PH} = 1.7$ Hz, $^{3/4}J_{HH} = 1.7$ Hz, H-3), 4.38 (vt, $^{3/4}J_{HH} = 1.7$ Hz, H-2) ppm; **$^{13}C\{^1H\}$ -NMR** (125.81 MHz, $CDCl_3$): δ = 25.9 (d, $J_{PC} = 2$ Hz, C-6 - C-10), 26.3 (d, $J_{PC} = 2$ Hz, C-6 - C-10), 26.5 (d, $J_{PC} = 3$ Hz, C-6 - C-10), 26.6 (d, $J_{PC} = 2$ Hz, C-6 - C-10), 27.3 (d, $J_{PC} = 3$ Hz, C-6 - C-10), 37.3 (d, $^1J_{PC} = 45$ Hz, C-5), 70.4 (s, C-1), 70.4 (d, $^3J_{PC} = 9$ Hz, C-2), 72.1 (d, $^2J_{PC} = 10$ Hz, C-3), 72.5 (d, $^1J_{PC} = 71$ Hz, C-4) ppm; **$^{31}P\{^1H\}$ -NMR** (101.25 MHz, $CDCl_3$): δ = 48.8 (s, $\Delta(^{77}Se^{31}P) = \pm 349.5$ Hz) ppm.

7.9 Synthese der funktionalisierten Ferrocenyl-Diphosphane 12 - 27

7.9.1 Synthese des Brom-substituierten dppfs 12



Das Brom-substituierte dppf **12** wurde auf zwei unterschiedlichen Wegen dargestellt.

7.9.1.1 Synthese von **12** ausgehend von Phenylphospha-[1]Ferrocenophan

21.00 g (89.01 mmol, 2.6 Eq.) 1,4-Dibrombenzol werden in 250 mL Diethylether gelöst, auf -50 bis -60 °C gekühlt und langsam mit 34.24 mL (85.59 mmol, 2.5 Eq.) *n*-Butyllithium (2.5M in *n*-Hexan) versetzt. Die Reaktionstemperatur ist dabei stets unter -50 °C zu halten. Anfänglich suspendiertes Dibrombenzol löst sich im Verlauf des Halogen-Metall-Austauschs vollständig, das hierdurch gebildete 1-Brom-4-lithiobenzol fällt aus der etherischen Lösung aus. Nach beendeter Zugabe lässt man eine Stunde rühren, wobei weiterhin ein Temperaturbe-

reich von -50 bis -60 °C einzuhalten ist. Anschließend gibt man 10.00 g (34.24 mmol, 1.0 Eq.) Phenylphospha-[1]Ferrocenophan in einer Portion zu, entfernt das Kältebad und lässt auf 25 °C erwärmen. Hierbei verschwindet die charakteristisch tiefrote Farbe des zyklischen Ferrocens nach wenigen Minuten, der Farbumschlag des Reaktionsansatzes nach orangebraun zeigt die Vollständigkeit der Ringöffnung an. Man kühlt nun erneut auf -50 °C ab und versetzt die klare Lösung langsam mit 19.64 g (89.01 mmol, 2.6 Eq.) Chlordiphenylphosphan, wobei neben gebildetem Lithiumchlorid auch das dppf-Bromid **12** anteilig ausfällt. Nach beendeter Zugabe wird die Kühlung entfernt und die erhaltene gelbe Suspension noch zwei Stunden bei 25 °C gerührt.

Die Aufarbeitung von **12** erfordert keine besonderen Sicherheitsmaßnahmen und sieht zunächst die Abtrennung aller im Reaktionsansatz enthaltenen Feststoffe auf dem Wege der Filtration durch eine fünf cm dicke Schicht Kieselgur vor. Diese werden fünf bis zehn Mal mit 25 mL-Portionen an *n*-Hexan gewaschen und anschließend so lange mit 10 mL-Portionen an Dichlormethan versetzt, bis das vorhandene dppf-Bromid **12** vollständig eluiert ist. Die Produktlösung wird am Rotationsverdampfer zur Trockene eingengt und 40 bis 50 % der erzielbaren Ausbeute an der Titelverbindung **12** hierdurch analysenrein in Form eines gelben Feststoffs erhalten.

Das Filtrat der Reaktionslösung wird mit den Waschlösungen vereinigt, mit 100 bis 150 g Aluminiumoxid versetzt und am Feinvakuum zur Trockene eingengt. Man überführt das absorbierte Rohprodukt auf eine mit ALOX befüllte Chromatographiersäule und trennt die enthaltenen unpolaren Verunreinigungen säulenchromatographisch mit einer Laufmittelmischung aus *n*-Hexan:Toluol = 15:1 ab. Das dppf-Bromid **12** wird anschließend mit *n*-Hexan:Toluol = 2:1 eluiert und, nach Entfernung aller flüchtigen Bestandteile am Ölpumpenvakuum, ebenfalls analysenrein als gelber Feststoff erhalten.

Gesamtausbeute:	18.50 g (29.10 mmol)	85% bezogen auf FcPPh
------------------------	----------------------	-----------------------

7.9.1.2 Synthese von **12** ausgehend von 1,1'-Dibromferrocen

5.00 g (11.13 mmol, 1.0 Eq.) 1-Brom-1'-diphenylphosphanylferrocen (**1b**) werden in 100 mL Tetrahydrofuran gelöst, auf -50 °C gekühlt und tropfenweise mit 4.45 mL (11.13 mmol, 1.0 Eq.) *n*-Butyllithium (2.5M in *n*-Hexan) versetzt. Man lässt eine Stunde bei dieser Temperatur rühren, gibt 3.50 g (11.70 mmol, 1.05 eq) (4-Bromphenyl)chlor(phenyl)phosphan zu und entfernt die Kühlung. Der Reaktionsansatz wird noch eine Stunde bei 25 °C gerührt und an-

schließlich im Feinvakuum zur Trockene eingeengt. Der ölige Rückstand wird in 100 mL Dichlormethan aufgenommen, die organische Phase zwei Mal mit je 50 mL Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Man filtriert vom Trockenmittel, fügt dem Filtrat 50 g Aluminiumoxid zu und entfernt alle flüchtigen Bestandteile am Feinvakuum.

Das absorbierte Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie an ALOX gereinigt. Als Laufmittelmischung zur Abtrennung unpolarer Verunreinigungen wird *n*-Hexan:Diethylether = 100:1 verwendet, die Titelverbindung **12** wird mit *n*-Hexan:Diethylether = 1:1 eluiert und, nach Trocknung am Rotationsverdampfer, analysenrein in Form eines gelben Feststoffs erhalten.

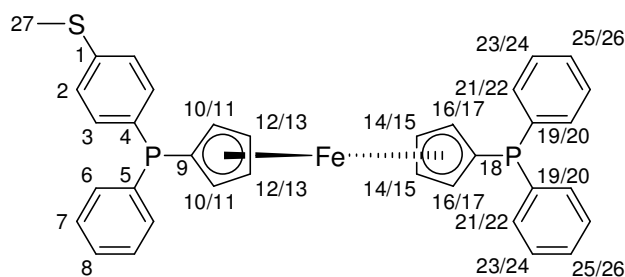
Ausbeute: 5.78 g (9.13 mmol) 82% bezogen auf **1b**

$\text{C}_{34}\text{H}_{27}\text{BrFeP}_2$ (633.27 g/mol): **EA** [%] ber.: C 64.48; H 4.30; gef.: C 64.75; H 4.26; **MP**: 147 - 148 °C; **IR** (NaCl): $\tilde{\nu}$ = 697 (s, $\gamma_{\text{Ph-Ring}}$), 741 (s, $\gamma_{\text{C(Ph)-H}}$, monosubstituiertes Benzol), 814/829 (m, $\gamma_{\text{C(Ph)-H}}$, *p*-disubstituiertes Benzol), 1068 (m, $\nu_{\text{C=C-Br}}$), 1433/1476 (m, $\nu_{\text{C=C}}$), 1570/1585 (w, $\nu_{\text{C=C}}$), 3052/3068 (m, $\nu_{\text{Csp}^2\text{-H}}$) cm^{-1} ; **$^1\text{H-NMR}$** (500.3 MHz, CDCl_3): δ = 3.96 (m na., H-10/11), 4.00 (kB, H-10/11, H-16/17), 4.01 (m na., H-16/17), 4.27 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 2.4$ Hz (J_{AB} , J_{BC}), $^4J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, H-14/15), 4.29 (kB, H-12/13, H-14/15), 4.31 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 2.4$ Hz (J_{AB} , J_{BC}), $^4J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, H-12/13), 7.15 (ddho, $^3J_{\text{PH}} = 6.8$ Hz, H-3), 7.40 (ddho, $^4J_{\text{PH}} = 0.7$ Hz, H-2) ppm; **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (125.81 MHz, CDCl_3): δ = 72.5 (dd, $^3J_{\text{PC}} = 4$ (1) Hz, C-12/13/14/15), 72.6 (dd, $^3J_{\text{PC}} = 4$ (2) Hz, C-12/13/14/15), 72.7 (dd, $^3J_{\text{PC}} = 4$ (2) Hz, C-12/13/14/15), 72.8 (dd, $^3J_{\text{PC}} = 4$ (2) Hz, C-12/13/14/15), 73.6 (d, $^2J_{\text{PC}} = 14$ Hz, C-10/11/16/17), 73.8 (d, $^2J_{\text{PC}} = 14$ Hz, C-10/11/16/17), 73.9 (d, $^2J_{\text{PC}} = 15$ Hz, C-10/11/16/17), 73.9 (d, $^2J_{\text{PC}} = 14$ Hz, C-10/11/16/17), 76.2 (d, $^1J_{\text{PC}} = 7$ Hz, C-9/18), 77.1 (d, $^1J_{\text{PC}} = 8$ Hz, C-9/18), 123.2 (s, C-1), 128.3 (d, $^3J_{\text{PC}} = 7$ Hz, C-7/23/24), 128.3 (d, $^3J_{\text{PC}} = 7$ Hz, C-7/23/24), 128.4 (d, $^3J_{\text{PC}} = 7$ Hz, C-7/23/24), 128.6 (s, C-8/25/26), 128.7 (s, C-8/25/26), 128.9 (s, C-8/25/26), 131.4 (d, $^3J_{\text{PC}} = 7$ Hz, C-2), 133.5 (d, $^2J_{\text{PC}} = 19$ Hz, C-6/21/22), 133.5 (d, $^2J_{\text{PC}} = 20$ Hz, C-6/21/22), 133.6 (d, $^2J_{\text{PC}} = 20$ Hz, C-6/21/22), 135.0 (d, $^2J_{\text{PC}} = 20$ Hz, C-3), 138.4 (d, $^1J_{\text{PC}} = 12$ Hz, C-4/5/19/20), 138.4 (d, $^1J_{\text{PC}} = 10$ Hz, C-4/5/19/20), 138.8 (d, $^1J_{\text{PC}} = 10$ Hz, C-4/5/19/20), 139.0 (d, $^1J_{\text{PC}} = 10$ Hz, C-4/5/19/20) ppm; **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (202.53 MHz, CDCl_3): δ = -17.4 (s, PPh_2), -18.1 (s, $\text{P(Ph)C}_6\text{H}_4\text{-4-Br}$) ppm.

7.9.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Derivatisierung der funktionellen Gruppe ausgehend von **12** (AAV 6)

1.0 Eq. des dppf-Bromids **12** werden in Tetrahydrofuran (10 mL/mmol) gelöst, auf -50 °C gekühlt und tropfenweise mit 1.0 Eq. *n*-Butyllithium (2.5M in *n*-Hexan) versetzt. Man lässt eine Stunde bei dieser Temperatur rühren, gibt das betreffende Elektrophil zu und entfernt die Kühlung. Anschließend rührt man noch eine Stunde bei 25 °C, arbeitet wie angegeben auf und reinigt die erhaltenen Rohprodukte säulenchromatographisch. Die gewünschten Diphosphane **13** - **17** sind auf diesem Wege jeweils analysenrein zugänglich, mit Ausnahme des Esters **16** (viskoses, oranges Öl) fallen alle in Form gelber Feststoffe an.

7.9.2.1 Darstellung des Thioethers **13**



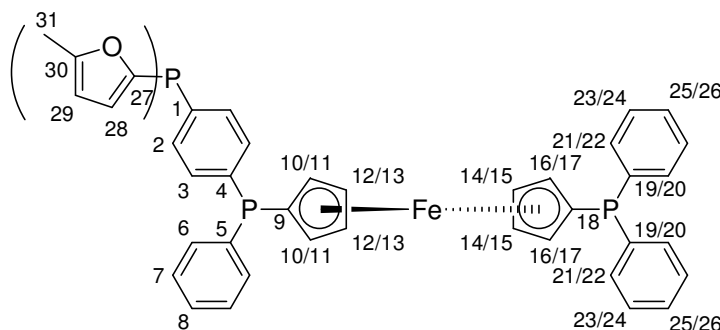
Nach **AAV 6** werden 550 mg (0.87 mmol) **12** mit 0.35 mL (0.87 mmol) *n*-Butyllithium (2.5M in *n*-Hexan) lithiiert und das metallierte dppf mit 123 mg (1.30 mmol, 1.5 Eq.) Dimethyldisulfid umgesetzt. Anschließend wird der Reaktionsansatz mit 10 g Aluminiumoxid versetzt, am Feinvakuum zur Trockene eingengt und das absorbierte Rohprodukt säulenchromatographisch an ALOX gereinigt. Hierzu werden unpolare Verunreinigungen, unumgesetztes Edukt **12** bzw. gebildetes dppf mit *n*-Hexan:Diethylether = 1:1 entfernt, die Titelverbindung **13** wird mit Ethylacetat:Diethylether = 1:1 eluiert und, nach Trocknung am Ölpumpenvakuum, analysenrein in Form eines gelben Feststoffs erhalten.

Ausbeute: 380 mg (0.63 mmol) 73 % bezogen auf **12**

$C_{35}H_{30}FeP_2S$ (600.47 g/mol): **EA** [%] ber.: C 70.01; H 5.04; gef.: C 70.26; H 5.08; **MP**: 93 °C; **IR** (NaCl): $\tilde{\nu}$ = 697 (s, $\gamma_{Ph-Ring}$), 742 (s, $\gamma_{C(Ph)-H}$, monosubstituiertes Benzol), 811/828 (m, $\gamma_{C(Ph)-H}$, *p*-disubstituiertes Benzol), 1433/1479/1579 (m, $\nu_{C=C}$), 2863/2921/2974 (m, ν_{Csp^3-H}), 3051/3067 (m, ν_{Csp^2-H}) cm^{-1} ; **1H -NMR** (500.3 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.46 (s, H-27), 3.98

(dq, $^3J_{PH} = 1.6$ Hz, $^3J_{HH} = 1.7$ Hz, $^4J_{HH} = 1.7$ Hz (J_{AC} , J_{AD}), H-10/11), 4.01 (dq, $^3J_{PH} = 1.5$ Hz, $^3J_{HH} = 1.8$ Hz, $^4J_{HH} = 1.8$ Hz (J_{AC} , J_{AD}), H-16/17), 4.05 (kB, H-10/11, H-16/17), 4.29 (kB, H-12 - H-15), 7.17 (ddho, $^4J_{PH} = 1.1$ Hz, H-2), 7.25 (ddho, $^3J_{PH} = 7.2$ Hz, H-3) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.81 MHz, CDCl_3): $\delta = 15.4$ (s, C-27), 72.5 (kB, C-12 - C-15), 73.6 (d, $^2J_{PC} = 13$ Hz, C-10/11), 73.7 (d, $^2J_{PC} = 14$ Hz, C-16/17), 73.9 (d, $^2J_{PC} = 16$ Hz, C-10/11/16/17), 73.9 (d, $^2J_{PC} = 15$ Hz, C-10/11/16/17), 76.8 (d, $^1J_{PC} = 7$ Hz, C-9/18), 76.8 (d, $^1J_{PC} = 8$ Hz, C-9/18), 125.8 (d, $^3J_{PC} = 7$ Hz, C-2), 128.2 (d, $^3J_{PC} = 7$ Hz, C-7/23/24), 128.2 (d, $^3J_{PC} = 7$ Hz, C-7/23/24), 128.2 (d, $^3J_{PC} = 7$ Hz, C-7/23/24), 128.5 (s, C-8/25/26), 128.5 (s, C-8/25/26), 128.6 (s, C-8/25/26), 133.2 (d, $^2J_{PC} = 19$ Hz, C-6/21/22), 133.4 (d, $^2J_{PC} = 19$ Hz, C-6/21/22), 133.5 (d, $^2J_{PC} = 20$ Hz, C-6/21/22), 134.0 (d, $^2J_{PC} = 20$ Hz, C-3), 134.9 (d, $^1J_{PC} = 9$ Hz, C-4), 138.9 (d, $^1J_{PC} = 10$ Hz, C-5/19/20), 139.0 (d, $^1J_{PC} = 10$ Hz, C-5/19/20), 139.1 (d, $^1J_{PC} = 10$ Hz, C-5/19/20), 139.5 (s, C-1) ppm; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.53 MHz, CDCl_3): $\delta = -17.2$ (s, PPh_2), -18.2 (s, $\text{P(Ph)C}_6\text{H}_4\text{-4-SMe}$) ppm.

7.9.2.2 Darstellung des Triphosphans 14



Nach **AAV 6** werden 500 mg (0.79 mmol) **12** mit 0.32 mL (0.79 mmol) *n*-Butyllithium (2.5M in *n*-Hexan) lithiiert und das metallierte dppf mit 198 mg (0.87 mmol, 1.10 Eq.) Chlordi(2-(5-methylfuryl))phosphan umgesetzt. Anschließend wird der Reaktionsansatz mit 10 g Aluminiumoxid versetzt, am Feinvakuum zur Trockene eingengt und das absorbierte Rohprodukt säulenchromatographisch an ALOX gereinigt. Hierzu werden unpolare Verunreinigungen, unumgesetztes Edukt **12** bzw. gebildetes dppf mit *n*-Hexan:Diethylether = 4:1 entfernt, die Titelverbindung **14** wird mit *n*-Hexan:Diethylether = 1:1 eluiert und, nach Trocknung am Ölpumpenvakuum, analysenrein in Form eines gelben Feststoffs erhalten.

Ausbeute:

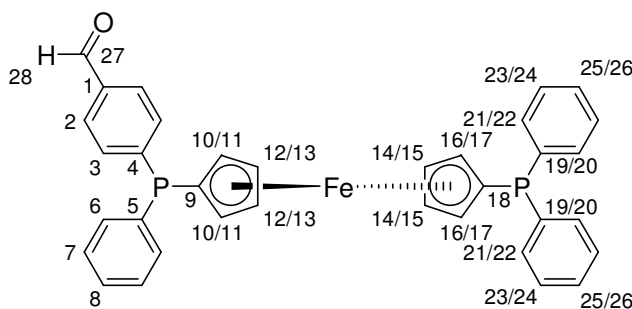
560 mg (0.75 mmol)

95 % bezogen auf **12**

$C_{44}H_{37}FeP_3O_2$ (746.53 g/mol): **EA** [%] ber.: C 70.79; H 5.00; gef.: C 70.60; H 5.08; **MP**: 58 °C; **IR** (NaCl): $\tilde{\nu}$ = 698 (s, $\gamma_{\text{Ph-Ring}}$), 733 (s, $\gamma_{\text{C(Ph)-H}}$, monosubstituiertes Benzol), 817/829 (m, $\gamma_{\text{C(Ph)-H}}$, *p*-disubstituiertes Benzol), 1019 (s, $\nu_{\text{C-O-C}}$), 1434/1479/1496/1591 (m, $\nu_{\text{C=C}}$), 2855/2922/2955 (w, $\nu_{\text{Csp}^3\text{-H}}$), 3054/3069 (w, $\nu_{\text{Csp}^2\text{-H}}$) cm^{-1} ; **$^1\text{H-NMR}$** (500.3 MHz, CDCl_3): δ = 2.36 (s, H-31), 4.06 - 4.08 (kB, H-10/11/16/17), 4.10 (m na., H-10/11/16/17), 4.32 - 4.36 (kB, H-12 - H-15), 6.06 (m na., H-29), 6.77 (m na., H-28), 7.31 - 7.44 (kB, H-2, H-3, H-6 - H-8, H-21 - H-26) ppm; **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (125.81 MHz, CDCl_3): δ = 14.0 (s, C-31), 72.5 (kB, C-12 - C-15), 73.6 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 14 Hz, C-10/11/16/17), 73.8 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 14 Hz, C-10/11/16/17), 73.8 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 15 Hz, C-10/11/16/17), 74.0 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 16 Hz, C-10/11/16/17), 76.5 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 8 Hz, C-9/18), 76.8 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 8 Hz, C-9/18), 107.2 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 7 Hz, C-29), 107.2 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 7 Hz, C-29), 123.1 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 25 Hz, C-28), 123.2 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 25 Hz, C-28), 128.1 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 7 Hz, C-7/23/24), 128.2 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 7 Hz, C-7/23/24), 128.2 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 7 Hz, C-7/23/24), 128.5 (s, C-8/25/26), 128.5 (s, C-8/25/26), 128.6 (s, C-8/25/26), 131.9 (dd, $^2J_{\text{PC}}$ = 19 Hz (*PMeFur*), $^3J_{\text{PC}}$ = 7 Hz (*PFc*), C-2), 133.1 (dd, $^2J_{\text{PC}}$ = 19 Hz (*PFc*), $^3J_{\text{PC}}$ = 7 Hz (*PMeFur*), C-3), 133.4 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 19 Hz, C-6/21/22), 133.4 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 19 Hz, C-6/21/22), 133.6 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 20 Hz, C-6/21/22), 136.3 (s, $^2J_{\text{PC}}$ = 2 Hz, C-1), 138.5 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 10 Hz, C-4/5/19/20), 138.9 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 10 Hz, C-4/5/19/20), 139.0 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 10 Hz, C-4/5/19/20), 139.4 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 11 Hz, C-4/5/19/20), 148.2 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 6 Hz, C-27), 148.3 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 6 Hz, C-27), 157.7 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 2 Hz, C-30), 157.7 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 2 Hz, C-30) ppm; **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (202.53 MHz, CDCl_3): δ = -17.2 (s, *PPh*₂, *P(Ph)C*₆*H*₄-4-*P(MeFur)*₂),^{*)} -17.4 (s, *PPh*₂, *P(Ph)C*₆*H*₄-4-*P(MeFur)*₂),^{*)} -51.8 (s, *P(MeFur)*₂) ppm.

*) keine eindeutige Zuordnung möglich.

7.9.2.3 Darstellung des Aldehyden 15



Nach **AAV 6** werden 850 mg (1.34 mmol) **12** mit 0.54 mL (1.34 mmol) *n*-Butyllithium (2.5M in *n*-Hexan) lithiiert und das metallierte dppf mit 147 mg (2.01 mmol, 1.5 Eq.) N,N-Di-

methyiformamid umgesetzt. Anschließend wird der Reaktionsansatz mit 15 g Aluminiumoxid versetzt, am Feinvakuum zur Trockene eingengt und das absorbierte Rohprodukt säulenchromatographisch an ALOX gereinigt. Hierzu werden unpolare Verunreinigungen, unumgesetztes Edukt **12** bzw. gebildetes dppf mit *n*-Hexan:Diethylether = 2:1 entfernt, die Titelverbindung **15** wird mit Ethylacetat:Diethylether = 1:1 eluiert und, nach Trocknung am Ölpumpenvakuum, analysenrein in Form eines gelben Feststoffs erhalten.

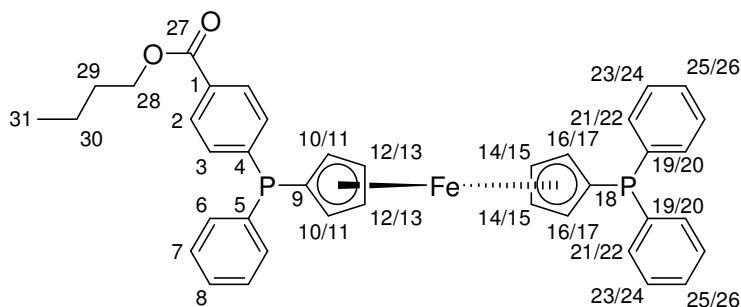
Ausbeute:

610 mg (1.05 mmol)

78 % bezogen auf **12**

$C_{35}H_{28}FeP_2O$ (582.39 g/mol): **EA** [%] ber.: C 72.18; H 4.85; gef.: C 72.44; H 5.05; **MP**: 129 °C; **IR** (NaCl): $\tilde{\nu}$ = 697 (s, $\gamma_{Ph-Ring}$), 733 (s, $\gamma_{C(Ph)-H}$, monosubstituiertes Benzol), 819/832 (m, $\gamma_{C(Ph)-H}$, *p*-disubstituiertes Benzol), 1433/1478/1560/1593 (m, $\nu_{C=C}$), 1700 (s, $\nu_{C=O}$), 2828/2925 (w, ν_{Csp^3-H}), 3053/3069 (m, $\nu_{[Csp^2-H]}$) cm^{-1} ; **1H -NMR** (500.3 MHz, $CDCl_3$): δ = 3.90 (kB, H-10/11, H-16/17), 4.05 (dddd, $^3J_{PH} = 2.1$ Hz, $^3J_{HH} = 2.4$ Hz, $^4J_{HH} = 1.2$ Hz (J_{AC}), $^4J_{HH} = 1.3$ Hz (J_{AD}), H-16/17), 4.11 (dddd, $^3J_{PH} = 2.3$ Hz, $^3J_{HH} = 2.4$ Hz, $^4J_{HH} = 1.2$ Hz (J_{AC}), $^4J_{HH} = 1.4$ Hz (J_{AD}), H-10/11), 4.21 (dt, $^3J_{HH} = 2.4$ Hz (J_{BC} , J_{CD}), $^4J_{HH} = 1.3$ Hz, H-14/15), 4.26 (ddt, $^4J_{PH} = 0.3$ Hz, $^3J_{HH} = 2.4$ Hz (J_{AB} , J_{BC}), $^4J_{HH} = 1.2$ Hz, H-14/15), 4.28 (dt, $^3J_{HH} = 2.5$ Hz (J_{AB} , J_{BC}), $^4J_{HH} = 1.3$ Hz, H-12/13), 4.33 (ddt, $^4J_{PH} = 0.9$ Hz, $^3J_{HH} = 2.5$ Hz (J_{BC} , J_{CD}), $^4J_{HH} = 1.4$ Hz, H-12/13), 7.26 - 7.39 (kB, H-3, H-6 - H-8), 7.73 (ddho, $^4J_{PH} = 1.4$ Hz, H-2), 9.97 (s, H-28) ppm; **$^{13}C\{^1H\}$ -NMR** (125.81 MHz, $CDCl_3$): δ = 72.5 (kB, C-12/13, C-14/15), 72.9 (kB, *) C-12/13, C-14/15), 72.9 (d, *) C-10/11/16/17), 73.7 (d, $^2J_{PC} = 13$ Hz, C-10/11/16/17), 74.2 (d, $^2J_{PC} = 15$ Hz, C-16/17), 75.0 (d, $^2J_{PC} = 21$ Hz, C-10/11), 75.4 (d, $^1J_{PC} = 7$ Hz, C-9/18), 77.2 (d, $^1J_{PC} = 8$ Hz, C-9/18), 128.3 (d, $^3J_{PC} = 7$ Hz, C-7/23/24), 128.3 (d, $^3J_{PC} = 7$ Hz, C-7/23/24), 128.5 (d, $^3J_{PC} = 8$ Hz, C-7/23/24), 128.6 (s, C-8/25/26), 128.7 (s, C-8/25/26), 129.1 (d, $^3J_{PC} = 6$ Hz, C-2), 129.4 (s, C-8/25/26), 133.1 (d, $^2J_{PC} = 18$ Hz, C-3), 133.4 (d, $^2J_{PC} = 21$ Hz, C-6/21/22), 133.4 (d, $^2J_{PC} = 19$ Hz, C-6/21/22), 133.6 (d, $^2J_{PC} = 20$ Hz, C-6/21/22), 135.8 (s, C-1), 137.4 (d, $^1J_{PC} = 9$ Hz, C-5/19/20), 138.8 (d, $^1J_{PC} = 10$ Hz, C-5/19/20), 138.9 (d, $^1J_{PC} = 11$ Hz, C-5/19/20), 148.8 (d, $^1J_{PC} = 15$ Hz, C-4), 192.1 (s, C-27) ppm; **$^{31}P\{^1H\}$ -NMR** (202.53 MHz, $CDCl_3$): δ = -17.4 (s, PPh_2), -15.4 (s, $P(Ph)C_6H_4-4-CHO$) ppm.

*) Signale überschneiden sich, die Kopplungskonstante ist nicht eindeutig bestimmbar.

7.9.2.4 Darstellung des Darstellung des *n*-Butylesters **16**

Nach **AAV 6** werden 3.00 g (4.74 mmol) **12** mit 1.90 mL (4.74 mmol) *n*-Butyllithium (2.5M in *n*-Hexan) lithiiert und das metallierte dppf mit 712 mg (5.21 mmol, 1.1 Eq.) Chlorameisensäure-(*n*-butyl)ester umgesetzt. Anschließend wird der Reaktionsansatz mit 25 g Aluminiumoxid versetzt, am Feinvakuum zur Trockene eingengt und das absorbierte Rohprodukt säulenchromatographisch an ALOX gereinigt. Hierzu werden unpolare Verunreinigungen, unumgesetztes Edukt **12** bzw. gebildetes dppf mit *n*-Hexan:Diethylether = 4:1 entfernt, die Titelverbindung **16** wird mit *n*-Hexan:Diethylether = 1:1 eluiert und, nach Trocknung am Ölpumpenvakuum, analysenrein in Form eines viskosen orangen Öls erhalten.

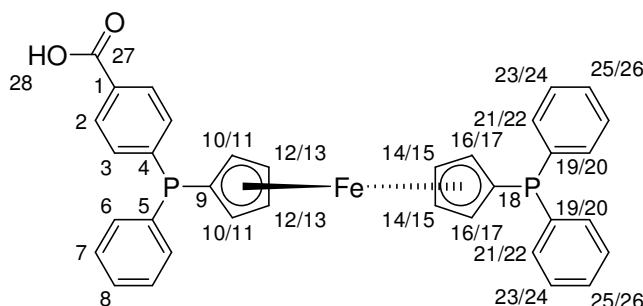
Ausbeute: 1.90 g (2.89 mmol) 61 % bezogen auf **12**

C₃₉H₃₆FeP₂O₂ (654.49 g/mol): **EA** [%] ber.: C 71.57; H 5.54; gef.: C 71.63; H 5.48; **IR** (NaCl): $\tilde{\nu}$ = 698 (s, $\gamma_{\text{Ph-Ring}}$), 740 (s, $\gamma_{\text{C(Ph)-H}}$, monosubstituiertes Benzol), 829 (m, $\gamma_{\text{C(Ph)-H}}$, *p*-disubstituiertes Benzol), 1087/1109/1275 (s, $\nu_{\text{C-O-C}}$), 1434/1478/1595 (m, $\nu_{\text{C=C}}$), 1715 (s, $\nu_{\text{C=O}}$), 2872/2932/2959 (m, $\nu_{\text{Csp}^3\text{-H}}$), 3052/3069 (m, $\nu_{\text{Csp}^2\text{-H}}$) cm⁻¹; **¹H-NMR** (250.13 MHz, CDCl₃): δ = 1.00 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.4 Hz, H-31), 1.50 (m, H-30), 1.77 (m, H-29), 3.98 (kB, H-10/11, H-16/17), 4.06 (dddd, $^3J_{\text{PH}}$ = 2.0 Hz, $^3J_{\text{HH}}$ = 2.5 Hz, $^4J_{\text{HH}}$ = 1.2 Hz (J_{AC}), $^4J_{\text{HH}}$ = 1.4 Hz (J_{AD}), H-16/17), 4.08 (dddd, $^3J_{\text{PH}}$ = 2.3 Hz, $^3J_{\text{HH}}$ = 2.7 Hz, $^4J_{\text{HH}}$ = 1.3 Hz (J_{AC}), $^4J_{\text{HH}}$ = 1.4 Hz (J_{AD}), H-10/11), 4.27 (dt, $^3J_{\text{HH}}$ = 2.4 Hz (J_{AB} , J_{BC}), $^4J_{\text{HH}}$ = 1.2 Hz, H-14/15), 4.31 (kB, H-12/13, H-14/15), 4.34 (m,^{*}) H-12/13), 4.35 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.6 Hz, H-28), 7.27 - 7.40 (kB, H-3, H-6 - H-8, H-21 - H-26), 7.95 (ddho, $^4J_{\text{PH}}$ = 1.4 Hz, H-2) ppm; **¹³C{¹H}-NMR** (125.81 MHz, CDCl₃): δ = 13.8 (s, C-31), 19.3 (s, C-30), 30.9 (s, C-29), 64.9 (s, C-28), 72.4 (dd, $^3J_{\text{PC}}$ = 4 (1) Hz, C-14/15), 72.5 (dd, $^3J_{\text{PC}}$ = 4 (2) Hz, C-14/15), 72.7 (kB, C-12, C-13), 73.3 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 11 Hz, C-10/11/16/17), 73.3 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 14 Hz, C-10/11/16/17), 74.0 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 14 Hz, C-16/17), 74.5 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 19 Hz, C-10/11), 75.8 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 7 Hz, C-9/18), 77.1 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 8 Hz, C-9/18), 128.2 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 7 Hz, C-7/23/24), 128.2 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 7 Hz, C-7/23/24), 128.4 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 7 Hz, C-7/23/

24), 128.6 (s, C-8/25/26), 129.0 (d, $^3J_{PC} = 6$ Hz, C-2), 129.1 (s, C-8/25/26), 129.1 (s, C-8/25/26), 130.2 (s, C-1), 132.8 (d, $^2J_{PC} = 19$ Hz, C-3), 133.5 (d, $^2J_{PC} = 19$ Hz, C-6/21/22), 133.5 (d, $^2J_{PC} = 20$ Hz, C-6/21/22), 134.0 (d, $^2J_{PC} = 20$ Hz, C-6/21/22), 137.9 (d, $^1J_{PC} = 9$ Hz, C-5/19/20), 138.9 (d, $^1J_{PC} = 10$ Hz, C-5/19/20), 138.9 (d, $^1J_{PC} = 10$ Hz, C-5/19/20), 145.9 (d, $^1J_{PC} = 13$ Hz, C-4), 166.5 (s, C-27) ppm; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.53 MHz, CDCl_3): $\delta = -17.4$ (s, PPh_2), -16.6 (s, $\text{P(Ph)C}_6\text{H}_4\text{-4-CO}_2\text{-}n\text{-Bu}$) ppm.

*) durch das Signal von H-28 verdeckt.

7.9.2.5 Darstellung der Carbonsäure 17



Nach **AAV 6** werden 2.00 g (3.16 mmol) **12** mit 1.26 mL (3.16 mmol,) *n*-Butyllithium (2.5M in *n*-Hexan) lithiiert. In die auf -50 °C gekühlte Lösung des metallierten dppfs leitet man zehn Minuten trockenes Kohlendioxid ein, wodurch das Lithiumcarboxylat der dppf-Carbonsäure **17** im Verlauf der Umsetzung in Form eines gelben Feststoffs ausfällt. Anschließend wird der Reaktionsansatz am Feinvakuum zur Trockene eingeeengt, der ölige Rückstand in 50 mL Dichlormethan suspendiert und zwei Mal mit je 50 mL 1M Salzsäure gewaschen. Man trocknet die organische Phase über Magnesiumsulfat, filtriert vom Trockenmittel ab und engt das Filtrat auf ein Volumen von drei bis fünf mL ein. Die Lösung des Rohprodukts wird auf eine mit Kieselgel/Dichlormethan befüllte Chromatographiersäule überführt und die enthaltenen unpolaren Verunreinigungen, unumgesetztes Edukt **12** bzw. gebildetes dppf durch Zugabe von Dichlormethan abgetrennt. Die Titelverbindung **17** wird mit Diethylether:Aceton:Ameisensäure = 100:10:1 eluiert und, nach Entfernung aller flüchtigen Bestandteile am Ölpumpenvakuum, analysenrein in Form eines gelben Feststoffs erhalten.

Ausbeute:

1.51 g (2.53 mmol)

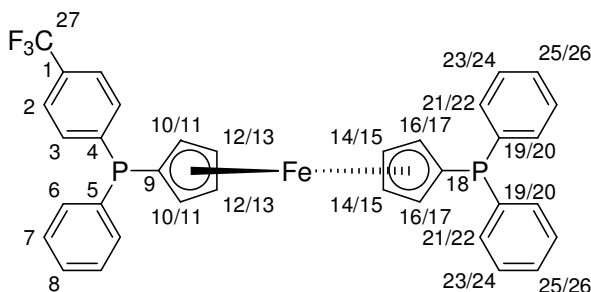
80% bezogen auf **12**

$\text{C}_{35}\text{H}_{28}\text{FeP}_2\text{O}_2$ (598.39 g/mol): **EA** [%] ber.: C 70.25; H 4.72; gef.: C 70.40; H 4.77; **MP**: 178 - 180 °C; **IR** (NaCl): $\tilde{\nu} = 698$ (s, $\gamma_{\text{Ph-Ring}}$), 734 (s, $\gamma_{\text{C(Ph)-H}}$, monosubstituiertes Benzol),

829 (w, $\gamma_{\text{C(Ph)-H}}$, *p*-disubstituiertes Benzol), 1418/1433/1478/1557/1595 (m, $\nu_{\text{C=C}}$), 1690 (s, $\nu_{\text{C=O}}$), 2500 - 3300 (m (br), $\nu_{\text{O-H}}$), 2869 (m, $\nu_{\text{Csp}^3\text{-H}}$), 3052/3069 (m, $\nu_{\text{Csp}^2\text{-H}}$) cm^{-1} ; **$^1\text{H-NMR}$** (500.3 MHz, CDCl_3): δ = 3.95 (kB, H-10/11, H-16/17), 4.05 (br. dddd, $^3J_{\text{PH}} = 2.3$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 2.7$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz (J_{AC}), $^4J_{\text{HH}} = 1.4$ Hz (J_{AD}), H-16/17), 4.09 (br. dddd, $^3J_{\text{PH}} = 2.0$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 2.5$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz (J_{AC}), $^4J_{\text{HH}} = 1.4$ Hz (J_{AD}), H-10/11), 4.24 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 2.4$ Hz (J_{AB} , J_{BC}), $^4J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, H-14/15), 4.28 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 2.4$ Hz (J_{BC} , J_{CD}), $^4J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, H-14/15), 4.30 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 2.4$ Hz (J_{AB} , J_{BC}), $^4J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz, H-12/13), 4.34 (m na., H-12/13), 7.25 - 7.40 (kB, H-3, H-6 - H-8, H-21 - H-26), 7.98 (dho, H-2), 12.20 (s, H-28) ppm; **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (125.81 MHz, CDCl_3): δ = 72.5 (dd, $^3J_{\text{PC}} = 4$ (1) Hz, C-14/15), 72.5 (dd, $^3J_{\text{PC}} = 4$ (1) Hz, C-14/15), 72.9 (kB, C-12, C-13), 73.2 (d, $^2J_{\text{PC}} = 10$ Hz, C-10/11/16/17), 73.8 (d, $^2J_{\text{PC}} = 14$ Hz, C-10/11/16/17), 74.1 (d, $^2J_{\text{PC}} = 15$ Hz, C-16/17), 74.2 (d, $^2J_{\text{PC}} = 20$ Hz, C-10/11), 75.6 (d, $^1J_{\text{PC}} = 7$ Hz, C-9/18), 77.1 (d, $^1J_{\text{PC}} = 8$ Hz, C-9/18), 128.3 (d, $^3J_{\text{PC}} = 7$ Hz, C-7/23/24), 128.3 (d, $^3J_{\text{PC}} = 7$ Hz, C-7/23/24), 128.5 (d, $^3J_{\text{PC}} = 7$ Hz, C-7/23/24), 128.6 (s, C-8/25/26), 128.7 (s, C-8/25/26), 128.9 (br. s, C-1), 129.3 (br. s, C-8/25/26), 129.7 (br. d, $^3J_{\text{PC}} = 6$ Hz, C-2), 132.8 (br. d, $^2J_{\text{PC}} = 18$ Hz, C-3), 133.5 (d, $^2J_{\text{PC}} = 19$ Hz, C-6/21/22), 133.6 (d, $^2J_{\text{PC}} = 19$ Hz, C-6/21/22), 134.2 (d, $^2J_{\text{PC}} = 20$ Hz, C-6/21/22), 137.6 (d, $^1J_{\text{PC}} = 9$ Hz, C-5/19/20), 138.9 (d, $^1J_{\text{PC}} = 10$ Hz, C-5/19/20), 138.9 (d, $^1J_{\text{PC}} = 10$ Hz, C-5/19/20), 147.6 (d, $^1J_{\text{PC}} = 14$ Hz, C-4), 172.1 (br. s, C-27) ppm; **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (202.53 MHz, CDCl_3): δ = -17.5 (s, PPh_2), -16.1 (s, $\text{P(Ph)C}_6\text{H}_4\text{-4-CO}_2\text{H}$) ppm.

7.9.3 Darstellung funktionalisierter Ferrocenyl-Diphosphane durch Ringöffnung mit substituierten Brombenzolen

7.9.3.1 Darstellung des CF_3 -substituierten dppfs 18



880 mg (3.92 mmol, 2.6 Eq.) 1-Brom-4-trifluormethylbenzol werden in 25 mL Diethylether gelöst, auf -30 bis -40 °C gekühlt und langsam mit 1.51 mL (3.77 mmol, 2.5 Eq.) *n*-Butyllithium (2.5M in *n*-Hexan) versetzt. Nach beendeter Zugabe lässt man eine Stunde bei -35 °C rühren und gibt dann 440 mg (1.51 mmol, 1.0 Eq) des Phospha-[1]Ferrocenophans in einer

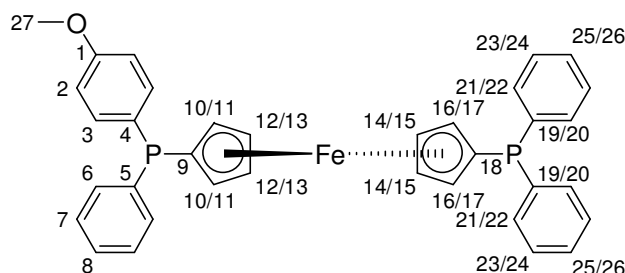
Portion zu. Anschließend entfernt man das Kältebad und lässt so lange erwärmen (bzw. bei 25 °C rühren), bis die vom zyklischen Ferrocen herrührende tiefrote Farbe vollständig verschwunden ist. Die nun klare orangebraune Reaktionslösung wird auf -50 °C gekühlt und langsam mit 865 mg (3.92 mmol, 2.6 Eq.) Chlordiphenylphosphan versetzt. Anschließend wird die Kühlung entfernt und noch eine Stunde bei 25 °C gerührt. Dem Reaktionsansatz werden 15 bis 20 g Aluminiumoxid zugefügt und alle flüchtigen Bestandteile am Feinvakuum entfernt. Man überführt das absorbierte Rohprodukt auf eine mit ALOX befüllte Chromatographiersäule und beginnt die säulenchromatographische Reinigung mit einem Laufmittelgemisch der Zusammensetzung *n*-Hexan:Diethylether = 20:1. Im Verlauf der Chromatographie wird der Diethylether-Anteil am Laufmittel dann sukzessive bis zu einem Verhältnis von *n*-Hexan:Diethylether = 4:1 erhöht. Die Produktfraktion wird am Ölpumpenvakuum zur Trockene eingengt und die Titelverbindung **18** auf diesem Wege analysenrein in Form eines viskosen orangen Öls erhalten.

Ausbeute:

870 mg (1.40 mmol)

93% bezogen auf FcPPh

$C_{35}H_{27}FeP_2F_3$ (622.38 g/mol): **EA** [%] ber.: C 67.54; H 4.37; gef.: C 67.35; H 4.45; **IR** (NaCl): $\tilde{\nu}$ = 697 (s, $\gamma_{Ph-Ring}$), 744 (s, $\gamma_{C(Ph)-H}$, monosubstituiertes Benzol), 830 (m, $\gamma_{C(Ph)-H}$, *p*-disubstituiertes Benzol), 1324 (s, ν_{C-F}), 1395/1434/1478/1605 (m, $\nu_{C=C}$), 2865/2975 (m, ν_{Csp^3-H}), 3067/3069 (m, ν_{Csp^2-H}) cm^{-1} ; **1H -NMR** (500.3 MHz, $CDCl_3$): δ = 4.04 (kB, H-10/11, H-16/17), 4.15 (kB, H-10/11, H-16/17), 4.32 (dt, $^3J_{HH} = 2.4$ Hz (J_{AB} , J_{BC}), $^4J_{HH} = 1.2$ Hz, H-14/15), 4.36 (dt, $^3J_{HH} = 2.4$ Hz (J_{BC} , J_{CD}), $^4J_{HH} = 1.2$ Hz, H-14/15), 4.38 (dt, $^3J_{HH} = 2.4$ Hz (J_{AB} , J_{BC}), $^4J_{HH} = 1.2$ Hz, H-12/13), 4.41 (ddt, $^4J_{PH} = 0.6$ Hz, $^3J_{HH} = 2.4$ Hz (J_{BC} , J_{CD}), $^4J_{HH} = 1.2$ Hz, H-12/13), 7.31 - 7.46 (kB, H-3, H-6 - H-8, H-21 - H-26), 7.57 (dho, H-2) ppm; **$^{13}C\{^1H\}$ -NMR** (125.81 MHz, $CDCl_3$): δ = 72.4 (dd, $^3J_{PC} = 4$ (1) Hz, C-14/15), 72.5 (dd, $^3J_{PC} = 4$ (2) Hz, C-14/15), 72.8 (kB, C-12, C-13), 73.1 (d, $^2J_{PC} = 10$ Hz, C-10/11/16/17), 73.7 (d, $^2J_{PC} = 14$ Hz, C-10/11/16/17), 74.0 (d, $^2J_{PC} = 15$ Hz, C-10/11/16/17), 74.6 (d, $^2J_{PC} = 19$ Hz, C-10/11/16/17), 75.6 (d, $^1J_{PC} = 7$ Hz, C-9/18), 77.2 (d, $^1J_{PC} = 8$ Hz, C-9/18), 124.2 (q, $^1J_{FC} = 272$ Hz, C-27), 124.8 (dq, $^3J_{PC} = 6$ Hz, $^3J_{FC} = 4$ Hz, C-2), 128.2 (d, $^3J_{PC} = 7$ Hz, C-7/23/24), 128.2 (d, $^3J_{PC} = 7$ Hz, C-7/23/24), 128.5 (d, $^3J_{PC} = 7$ Hz, C-7/23/24), 128.6 (s, C-8/25/26), 128.6 (s, C-8/25/26), 129.2 (s, C-8/25/26), 130.1 (q, $^2J_{FC} = 32$ Hz, C-1), 133.1 (d, $^2J_{PC} = 19$ Hz, C-3), 133.4 (d, $^2J_{PC} = 19$ Hz, C-6/21/22), 133.5 (d, $^2J_{PC} = 20$ Hz, C-6/21/22), 134.1 (d, $^2J_{PC} = 20$ Hz, C-6/21/22), 137.6 (d, $^1J_{PC} = 9$ Hz, C-5/19/20), 138.8 (d, $^1J_{PC} = 10$ Hz, C-5/19/20), 138.9 (d, $^1J_{PC} = 10$ Hz, C-5/19/20), 145 (dq, $^1J_{PC} = 14$ Hz, $^5J_{FC} = 1$ Hz, C-4) ppm; **$^{31}P\{^1H\}$ -NMR** (202.53 MHz, $CDCl_3$): δ = -17.4 (s, PPH_2), -16.6 (s, $P(Ph)C_6H_4-4-CF_3$) ppm.

7.9.3.2 Darstellung des Methylethers **19**

649 mg (3.47 mmol, 2.6 Eq.) 4-Bromanisol werden in 20 mL Tetrahydrofuran gelöst, auf $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und langsam mit 4.18 mL (6.68 mmol, 5.0 Eq.) *t*-Butyllithium (1.6M in *n*-Pentan) versetzt. Nach beendeter Zugabe lässt man 90 Minuten bei $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ rühren und gibt dann 390 mg (1.34 mmol, 1.0 Eq) Phenylphospha-[1]Ferrocenophan in einer Portion zu. Anschließend lässt man auf $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmen und rührt so lange bei dieser Temperatur, bis die anfänglich tiefrote Färbung der Reaktionslösung vollständig einem orangebraun gewichen ist (ca. zehn Minuten). Dann wird auf $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und 766 mg (3.47 mmol, 2.6 Eq.) Chlordi-phenylphosphan zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird die Kühlung entfernt und noch eine Stunde bei $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Dem Reaktionsansatz werden 15 bis 20 g Aluminiumoxid zugefügt und alle flüchtigen Bestandteile am Ölpumpenvakuum entfernt. Man überführt das absorbierte Rohprodukt auf eine mit ALOX befüllte Chromatographiersäule und beginnt die säulen- chromatographische Reinigung mit einer Laufmittel-Zusammensetzung von *n*-Hexan:Diethylether = 5:1. Im Verlauf der Chromatographie wird der Diethylether-Anteil dann sukzessive bis zu einem Verhältnis von *n*-Hexan:Diethylether = 1:1 erhöht. Die Produktfraktion wird am Ölpumpenvakuum zur Trockene eingengt und die Titelverbindung **19** auf diesem Wege analysenrein als gelben Feststoff erhalten.

Ausbeute:

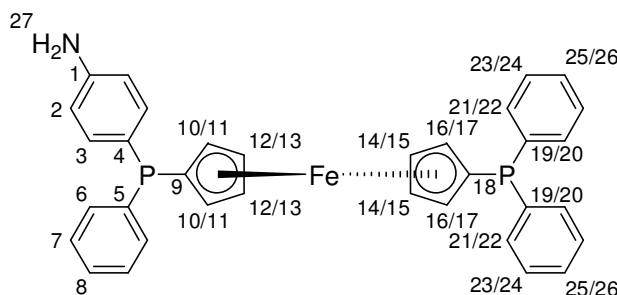
680 mg (1.13 mmol)

85% bezogen auf FcPPh

$\text{C}_{35}\text{H}_{28}\text{FeP}_2\text{O}_2$ (598.39 g/mol): **EA** [%] ber.: C 71.93; H 5.17; gef.: C 71.79; H 5.17; **MP**: $122\text{ }^{\circ}\text{C}$; **IR** (NaCl): $\tilde{\nu} = 698$ (s, $\gamma_{\text{Ph-Ring}}$), 741 (s, $\gamma_{\text{C(Ph)-H}}$, monosubstituiertes Benzol), 828 (m, $\gamma_{\text{C(Ph)-H}}$, *p*-disubstituiertes Benzol), 1247 (s, $\nu_{\text{C-O-C}}$), 1433/1461/1478/1497/1594 (m, $\nu_{\text{C=C}}$), 2835/2957 (m, $\nu_{\text{Csp}^3\text{-H}}$), 3051/3068 (m, $\nu_{\text{Csp}^2\text{-H}}$) cm^{-1} ; **$^1\text{H-NMR}$** (500.3 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.84$ (s, H-27), H-16/17), 3.93 (dddd, $^3J_{\text{PH}} = 1.8\text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 2.5\text{ Hz}$, $^4J_{\text{HH}} = 1.1\text{ Hz}$ (J_{AC}), $^4J_{\text{HH}} = 1.0\text{ Hz}$ (J_{AD}), H-10/11), 3.96 (ddt, $^3J_{\text{PH}} = 2.5\text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 2.0\text{ Hz}$, $^4J_{\text{HH}} = 1.1\text{ Hz}$ (J_{AC} , J_{AD}), 4.08 (kB, H-10/11, H-16/17), 4.26 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 2.4\text{ Hz}$ (J_{AB} , J_{BC}), $^4J_{\text{HH}} = 1.3\text{ Hz}$, H-12/13), 4.28 (kB, H-12/13, H-14/15), 4.30 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 2.4\text{ Hz}$ (J_{AB} , J_{BC}), $^4J_{\text{HH}} = 1.3\text{ Hz}$, H-14/15), 6.86 (ddho,

$^4J_{PH} = 0.8$ Hz, H-2), 7.26 - 7.35 (kB, H-3, H-6 - H-8, H-21 - H-26) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.81 MHz, CDCl_3): $\delta = 55.3$ (s, C-27), 72.2 - 72.4 (kB, C-12 - C-15), 73.2 (d, $^2J_{PC} = 10$ Hz, C-10/11), 73.6 (d, $^2J_{PC} = 13$ Hz, C-16/17), 74.0 (d, $^2J_{PC} = 15$ Hz, C-10/11/16/17), 74.3 (d, $^2J_{PC} = 19$ Hz, C-10/11/16/17), 76.8 (d, $^1J_{PC} = 7$ Hz, C-9/18), 77.5 (d, $^1J_{PC} = 7$ Hz, C-9/18), 114.0 (d, $^3J_{PC} = 8$ Hz, C-2), 128.2 (d, $^3J_{PC} = 6$ Hz, C-7/23/24), 128.2 (d, $^3J_{PC} = 7$ Hz, C-7/23/24), 128.2 (d, $^3J_{PC} = 7$ Hz, C-7/23/24), 128.2 (s, C-8/25/26), 128.5 (s, C-8/25/26), 128.6 (s, C-8/25/26), 129.3 (d, $^1J_{PC} = 7$ Hz, C-4), 132.9 (d, $^2J_{PC} = 19$ Hz, C-6/21/22), 133.5 (d, $^2J_{PC} = 19$ Hz, C-6/21/22), 133.6 (d, $^2J_{PC} = 20$ Hz, C-6/21/22), 135.5 (d, $^2J_{PC} = 21$ Hz, C-3), 139.0 (d, $^1J_{PC} = 10$ Hz, C-5/19/20), 139.2 (d, $^1J_{PC} = 10$ Hz, C-5/19/20), 140.0 (d, $^1J_{PC} = 10$ Hz, C-5/19/20), 160.4 (s, C-1) ppm; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.53 MHz, CDCl_3): $\delta = -17.2$ (s, PPh_2), -19.0 (s, $\text{P(Ph)C}_6\text{H}_4\text{-4-OMe}$) ppm.

7.9.3.3 Darstellung des primären Amins 20



5.91 g (18.69 mmol, 2.6 Eq.) 4-Brom-N,N-bis(trimethylsilyl)anilin werden in 75 mL Tetrahydrofuran gelöst, auf -50 °C gekühlt und langsam mit 7.19 mL (17.97 mmol, 2.5 Eq.) *n*-Butyllithium (2.5M in *n*-Hexan) versetzt. Nach beendeter Zugabe lässt man drei Stunden bei -50 °C rühren und gibt dann 2.10 g (7.19 mmol, 1.0 Eq) Phenylphospha-[1]Ferrocenophan in einer Portion zu. Anschließend lässt man auf -30 °C erwärmen und rührt so lange bei dieser Temperatur, bis die anfänglich tiefrote Färbung der Reaktionslösung vollständig einem orangebraun gewichen ist (ca. zehn Minuten). Dann wird erneut auf -50 °C gekühlt und langsam mit 4.12 g (18.69 mmol, 2.6 Eq.) Chlordiphenylphosphan versetzt. Nach Beendigung der Zugabe wird die Kühlung entfernt und eine Stunde bei 25 °C gerührt.

Der Reaktionsansatz wird am Ölpumpenvakuum zur Trockene eingedunstet und der ölige Rückstand in 100 mL einer 1:1 zusammengesetzten Mischung aus Dichlormethan und Toluol aufgenommen. Die organische Phase wird zehn Mal mit je 50 mL 1M Salzsäure und abschließend ein Mal mit 50 mL 1M wässriger Natriumhydroxid-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und, nach Abfiltrieren vom Trockenmittel, am Rotationsverdampfer zur

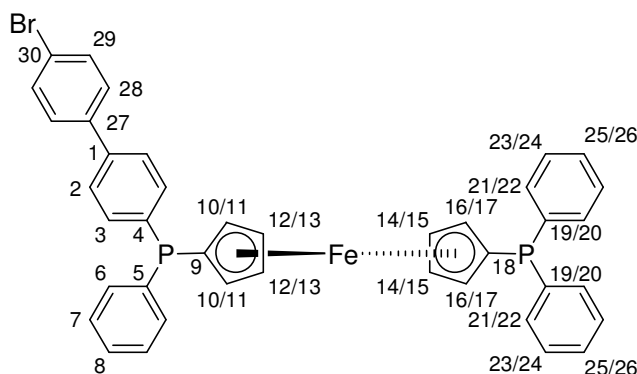
Trockene eingengt. Man nimmt den Rückstand in drei bis fünf mL Dichlormethan auf und überführt die Lösung des Rohprodukts auf eine mit Kieselgel/Dichlormethan befüllte Chromatographiersäule. Unpolare Verunreinigungen werden mit Dichlormethan + 2.5 Vol% Triethylamin als Laufmittelmischung entfernt, die Titelverbindung **20** wird mit Dichlormethan:Diethylether:Triethylamin = 50:50:2.5 eluiert und, nach Entfernung aller flüchtigen Bestandteile am Ölpumpenvakuum, analysenrein in Form eines gelben Feststoffs erhalten.

Ausbeute:

1.51 g (2.53 mmol)

74% bezogen auf FcPPh

$C_{34}H_{29}FeP_2N$ (569.39 g/mol): **EA** [%] ber.: C 71.72; H 5.13; N 2.46; gef.: C 71.57; H 5.23; N 2.41; **MP**: 175 °C; **IR** (NaCl): $\tilde{\nu}$ = 698 (s, $\gamma_{Ph-Ring}$), 742 (s, $\gamma_{C(Ph)-H}$, monosubstituiertes Benzol), 825 (m, $\gamma_{C(Ph)-H}$, *p*-disubstituiertes Benzol), 1283 (m (br.), ν_{C-N}), 1433/1477/1499/1596 (m, $\nu_{C=C}$), 1618 (m, δ_{N-H}), 3019/3050/3068 (m, ν_{Csp^2-H}), 3384 (m (br.), $\nu_{N-H,s}$), 3468 (m (br.), $\nu_{N-H,as}$) cm^{-1} ; **1H -NMR** (500.3 MHz, $CDCl_3$): δ = 3.75 (br. s, H-27), 3.92 (dddd, $^3J_{PH} = 1.7$ Hz, $^3J_{HH} = 2.4$ Hz, $^4J_{HH} = 1.3$ Hz (J_{AC}), $^4J_{HH} = 1.2$ Hz (J_{AD}), H-10/11), 3.96 (ddt, $^3J_{PH} = 1.9$ Hz, $^3J_{HH} = 2.4$ Hz, $^4J_{HH} = 1.2$ Hz (J_{AC}), $^4J_{HH} = 1.2$ Hz (J_{AD}), H-16/17), 4.08 (kB, H-10/11, H-16/17), 4.22 (dt, $^3J_{HH} = 2.4$ Hz (J_{AB} , J_{BC}), $^4J_{HH} = 1.3$ Hz, H-12/13), 4.25 (ddt, $^4J_{PH} = 0.6$ Hz, $^3J_{HH} = 2.4$ Hz (J_{BC} , J_{CD}), $^4J_{HH} = 1.3$ Hz, H-12/13), 4.26 (dt, $^3J_{HH} = 2.4$ Hz (J_{AB} , J_{BC}), $^4J_{HH} = 1.2$ Hz, H-14/15), 4.30 (dt, $^3J_{HH} = 2.4$ Hz (J_{BC} , J_{CD}), $^4J_{HH} = 1.2$ Hz, H-14/15), 6.62 (ddho, $^4J_{PH} = 0.9$ Hz, H-2), 7.18 (ddho, $^3J_{PH} = 7.8$ Hz, H-3), 7.21 - 7.36 (kB, H-6 - H-8, H-21 - H-26) ppm; **$^{13}C\{^1H\}$ -NMR** (125.81 MHz, $CDCl_3$): δ = 72.3 (kB, C-12, C-13), 72.6 (kB, C-14, C-15), 72.9 (d, $^2J_{PC} = 9$ Hz, C-10/11), 73.5 (kB, $^2J_{PC} = 13$ Hz, C-16/17), 74.0 (d, $^2J_{PC} = 16$ Hz, C-10/11/16/17), 74.5 (d, $^2J_{PC} = 20$ Hz, C-10/11/16/17), 76.5 (d, $^1J_{PC} = 7$ Hz, C-9/18), 77.9 (d, $^1J_{PC} = 7$ Hz, C-9/18), 114.9 (d, $^3J_{PC} = 8$ Hz, C-2), 126.0 (d, $^1J_{PC} = 5$ Hz, C-4), 127.9 (s, C-8/25/26), 128.1 (d, $^3J_{PC} = 6$ Hz, C-7/23/24), 128.2 (d, $^3J_{PC} = 7$ Hz, C-7/23/24), 128.2 (d, $^3J_{PC} = 7$ Hz, C-7/23/24), 128.5 (s, C-8/25/26), 128.6 (s, C-8/25/26), 132.6 (d, $^2J_{PC} = 18$ Hz, C-6/21/22), 133.4 (d, $^2J_{PC} = 19$ Hz, C-6/21/22), 133.6 (d, $^2J_{PC} = 20$ Hz, C-6/21/22), 135.2 (d, $^2J_{PC} = 22$ Hz, C-3), 139.0 (d, $^1J_{PC} = 10$ Hz, C-5/19/20), 139.2 (d, $^1J_{PC} = 10$ Hz, C-5/19/20), 140.4 (d, $^1J_{PC} = 10$ Hz, C-5/19/20), 147.3 (d, $^4J_{PC} = 1$ Hz, C-1) ppm; **$^{31}P\{^1H\}$ -NMR** (202.53 MHz, $CDCl_3$): δ = -17.1 (s, PPh_2), -19.0 (s, $P(Ph)C_6H_4-4-NH_2$) ppm.

7.9.3.4 Darstellung des Brombiphenyls **21**

1.26 g (4.05 mmol, 2.6 Eq.) 4,4'-Dibrombiphenyl werden in 25 mL Tetrahydrofuran gelöst, auf -60 °C gekühlt und langsam mit 1.56 mL (3.90 mmol, 2.5 Eq.) *n*-Butyllithium (2.5M in *n*-Hexan) versetzt. Nach beendeter Zugabe lässt man eine Stunde bei -60 °C rühren und gibt dann 455 mg (1.56 mmol, 1.0 Eq) Phenylphospha-[1]Ferrocenophan in einer Portion zu. Anschließend lässt man auf -30 °C erwärmen und rührt so lange bei dieser Temperatur, bis die tiefrote, vom zyklischen Ferrocen herrührende Färbung der Reaktionslösung vollständig verschwunden ist. Der klare orangebraune Ansatz wird erneut auf -60 °C gekühlt, langsam mit 894 mg (4.05 mmol, 2.6 Eq.) Chlordiphenylphosphan versetzt und, nach beendeter Zugabe, auf 25 °C erwärmt.

Nach einer Stunde Rühren bei 25 °C fügt man dem Reaktionsansatz 15 bis 20 g Aluminiumoxid zu und entfernt alle flüchtigen Bestandteile am Ölpumpenvakuum. Das absorbierte Rohprodukt wird auf eine mit ALOX befüllte Chromatographiersäule überführt und mit einer Laufmittelmischung aus *n*-Hexan:Toluol = 4:1 gereinigt. Im Verlauf der Chromatographie wird dabei der Toluol-Anteil am Laufmittelgemisch sukzessive bis auf ein Verhältnis von 1:1 erhöht. Die Produktfraktion wird am Ölpumpenvakuum zur Trockene eingengt und die Titelverbindung **21** auf diesem Wege als gelber Feststoff erhalten.

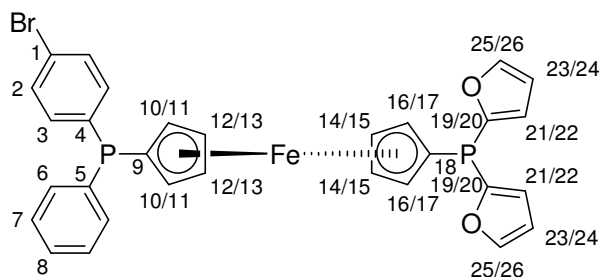
Ausbeute: 762 mg (1.07 mmol) 69% bezogen auf FcPPh

$\text{C}_{40}\text{H}_{31}\text{FeP}_2\text{Br}$ (709.37 g/mol): **EA** [%] ber.: C 67.73; H 4.40; gef.: C 68.19; H 4.53; **MP**: 141 °C; **IR** (NaCl): $\tilde{\nu}$ = 699 (s, $\gamma_{\text{Ph-Ring}}$), 741 (s, $\gamma_{\text{C(Ph)-H}}$, monosubstituiertes Benzol), 810/832 (s, $\gamma_{\text{C(Ph)-H}}$, *p*-disubstituiertes Benzol), 1076 (m, $\nu_{\text{C=C-Br}}$), 1433/1476 (m, $\nu_{\text{C=C}}$), 1569/1584 (w, $\nu_{\text{C=C}}$), 3050/3068 (m, $\nu_{\text{Csp}^2\text{-H}}$) cm^{-1} ; **$^1\text{H-NMR}$** (500.3 MHz, CDCl_3): δ = 4.03 (ddt, $^3J_{\text{PH}}$ = 1.9 Hz, $^3J_{\text{HH}}$ = 2.4 Hz, $^4J_{\text{HH}}$ = 1.3 Hz (J_{AC} , J_{AD}), H-16/17), 4.04 (ddt, $^3J_{\text{PH}}$ = 1.9 Hz, $^3J_{\text{HH}}$ = 2.3 Hz, $^4J_{\text{HH}}$ = 1.3 Hz (J_{AC} , J_{AD}), H-10/11), 4.06 (dddd, $^3J_{\text{PH}}$ = 2.0 Hz, $^3J_{\text{HH}}$ = 2.3 Hz, $^4J_{\text{HH}}$ =

1.2 Hz (J_{BD}), $^4J_{HH} = 1.3$ Hz (J_{AD}), H-16/17), 4.08 (ddt, $^3J_{PH} = 1.9$ Hz, $^3J_{HH} = 2.3$ Hz, $^4J_{HH} = 1.3$ Hz (J_{BD} , J_{AD}), H-10/11), 4.29 - 4.33 (kB, C-12 - C-15), 7.26 - 7.41 (kB, H-3, H-6 - H-8, H-21 - H-26), 7.46 (dho, H-28), 7.49 (ddho, $^4J_{PH} = 1.3$ Hz, H-2), 7.57 (dho, H-29) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.81 MHz, CDCl_3): $\delta = 72.5 - 72.7$ (kB, C-12 - C-15), 73.7 (d, $^2J_{PC} = 14$ Hz, C-10/11), 73.8 (d, $^2J_{PC} = 15$ Hz, C-16/17), 74.0 (d, $^2J_{PC} = 15$ Hz, C-16/17), 74.1 (d, $^2J_{PC} = 16$ Hz, C-10/11), 76.6 (d, $^1J_{PC} = 7$ Hz, C-9/18), 77.0 (d, $^1J_{PC} = 8$ Hz, C-9/18), 121.9 (s, C-30), 126.7 (d, $^3J_{PC} = 7$ Hz, C-2), 128.2 (d, $^3J_{PC} = 7$ Hz, C-7/23/24), 128.3 (d, $^3J_{PC} = 7$ Hz, C-7/23/24), 128.3 (d, $^3J_{PC} = 7$ Hz, C-7/23/24), 128.6 (s, C-8/25/26), 128.6 (s, C-8/25/26), 128.7 (s, C-28), 128.8 (s, C-8/25/26), 132.1 (s, C-29), 133.4 (d, $^2J_{PC} = 20$ Hz, C-3/6/21/22), 133.5 (d, $^2J_{PC} = 19$ Hz, C-3/6/21/22), 133.6 (d, $^2J_{PC} = 20$ Hz, C-3/6/21/22), 133.9 (d, $^2J_{PC} = 19$ Hz, C-3/6/21/22), 138.7 (d, $^1J_{PC} = 11$ Hz, C-4/5/19/20), 138.7 (d, $^1J_{PC} = 10$ Hz, C-4/5/19/20), 139.0 (d, $^1J_{PC} = 10$ Hz, C-4/5/19/20), 139.0 (d, $^1J_{PC} = 10$ Hz, C-4/5/19/20), 139.6 (s, C-1/C-27), 140.0 (s, C-1/C-27) ppm; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.53 MHz, CDCl_3): $\delta = -17.2$ (s, PPh_2), -17.8 (s, $\text{P(Ph)C}_6\text{H}_4\text{-4-(C}_6\text{H}_4\text{-4'-Br)}$) ppm.

7.9.4 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von mit unterschiedlichen 1'-Phosphangruppen substituierten Diphosphanen des Typs 12 (AAV 7)

2.6 Eq. 1,4-Dibrombenzol werden in Diethylether (**22 - 25**) bzw. Tetrahydrofuran (**26 - 27**) (10 mL/mmol) gelöst, auf -50 (**22 - 25**) respektive -70°C (**26 - 27**) gekühlt und langsam mit 2.5 Eq. *n*-Butyllithium (2.5M in *n*-Hexan) versetzt. Nach beendeter Zugabe lässt man eine Stunde bei den angegebenen Temperaturen rühren und fügt dann 1.0 Eq. Phenylphosphat[1]Ferrocenophan in einer Portion zu. Man lässt die Ansätze auf 25 (**22 - 25**) bzw. -30 °C (**26, 27**) erwärmen und rührt so lange im angegebenen Temperaturbereich, bis ein Farbumschlag der Reaktionslösungen von tiefrot nach orangebraun die Vollständigkeit der Ringöffnungsreaktion anzeigt. Anschließend kühlt man auf -50 °C, gibt 2.6 Eq. des jeweiligen Chlorphosphans tropfenweise (**22, 23, 26, 27**) bzw. in einer Portion (**24, 25**) zu und lässt dann auf 25 °C erwärmen. Man rührt noch eine Stunde, fügt den Reaktionsansätzen Aluminiumoxid (10 g/ (mmol [1]Ferrocenophan)) zu und entfernt alle flüchtigen Bestandteile am Vakuum. Die jeweiligen absorbierten Rohprodukte werden auf eine mit ALOX befüllte Chromatographiesäule überführt und unter Verwendung von *n*-Hexan-Diethylether-Laufmittelmischungen gereinigt. Auf diesem Wege können die Titelverbindungen **22 - 27** in analysenreiner Form erhalten werden.

7.9.4.1 Darstellung des Furylphosphans **22**

Nach **AAV 7** werden 1.54 g (6.54 mmol) 1,4-Dibrombenzol mit 2.52 mL (6.29 mmol) *n*-Butyllithium (2.5M in *n*-Hexan) monometalliert und zur Ringöffnung von 735 mg (2.52 mmol) des [1]Ferrocenophans verwendet. Die hierdurch zugängliche lithiierte Ferrocenylphosphan-Spezies wird mit 1.31 g (6.54 mmol) Chlordi(2-furyl)phosphan zur Reaktion gebracht. Nach säulenchromatographischer Reinigung an ALOX (zunächst *n*-Hexan-Diethylether = 10:1, dann *n*-Hexan-Diethylether = 1:1) erhält man die Titelverbindung **22** analysenrein in Form eines viskosen orangen Öls.

Ausbeute:

865 mg (1.41 mmol)

56 % bezogen auf FcPPh

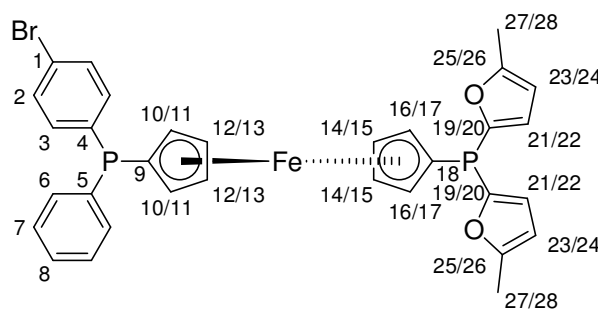
$\text{C}_{30}\text{H}_{23}\text{BrFeO}_2\text{P}_2$ (613.20 g/mol): **EA** [%] ber.: C 58.76; H 3.78; gef.: C 58.61; H 3.80; **IR** (NaCl): $\tilde{\nu}$ = 698 (m, $\gamma_{\text{Ph-Ring}}$), 744 (s, $\gamma_{\text{C(Ph)-H}}$, monosubstituiertes Benzol), 814 (m, $\gamma_{\text{C(Ph)-H}}$, *p*-disubstituiertes Benzol), 1007/1029 (s, $\nu_{\text{C-O-C}}$), 1067 (m, $\nu_{\text{C=C-Br}}$), 1433/1456/1476/1570 (m, $\nu_{\text{C=C}}$), 3069 (m, $\nu_{\text{Csp}^2\text{-H}}$) cm^{-1} ; **$^1\text{H-NMR}$** (250.13 MHz, CDCl_3): δ = 3.96 (kB, H-16, H-17), 4.24 - 4.26 (kB, H-12/13, H-14, H-15), 4.27 (ddt, $^4J_{\text{PH}} = 0.6$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 2.4$ Hz (J_{AB} , J_{BC}), $^4J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, H-12/13), 4.36 (dddd, $^3J_{\text{PH}} = 2.1$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 2.4$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz (J_{AC}), $^4J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz (J_{AD}), H-10/11), 4.39 (dddd, $^3J_{\text{PH}} = 2.1$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 2.4$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz (J_{BD}), $^4J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz (J_{AD}), H-10/11), 6.37 (dt, $^4J_{\text{PH}} = 1.7$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 3.4$ Hz (zu H-21/22), $^3J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz (zu H-25/26), H-23/24), 6.38 (dt, $^4J_{\text{PH}} = 1.7$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 3.4$ Hz (zu H-21/22), $^3J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz (zu H-25/26), H-23/24), 6.66 (dt, $^3J_{\text{PH}} = 1.9$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 3.4$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 0.7$ Hz, H-21/22), 6.67 (dt, $^3J_{\text{PH}} = 1.9$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 3.4$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 0.7$ Hz, H-21/22), 7.19 (ddho, $^3J_{\text{PH}} = 6.8$ Hz, H-3), 7.33 - 7.36 (kB, H-6 - H-8), 7.45 (ddho, $^4J_{\text{PH}} = 1.1$ Hz, H-2), 7.60 (ddd, $^4J_{\text{PH}} = 0.4$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 0.7$ Hz, H-25/26), 7.61 (ddd, $^4J_{\text{PH}} = 0.4$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 0.7$ Hz, H-25/26) ppm; **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (125.81 MHz, CDCl_3): δ = 72.4 - 72.6 (kB, C-12 - C-15), 73.5 (d, $^2J_{\text{PC}} = 13$ Hz, C-10/11), 73.5 (d, $^1J_{\text{PC}} = 4$ Hz, C-9/18), 73.9 (d, $^2J_{\text{PC}} = 16$ Hz, C-10/11), 74.6 (d, $^2J_{\text{PC}} = 18$ Hz, C-16/17), 74.7 (d, $^2J_{\text{PC}} = 18$ Hz, C-16/17), 76.4 (d, $^1J_{\text{PC}} = 7$ Hz, C-9/18), 110.6^{a)} (d, $^3J_{\text{PC}} = 6$ Hz, C-23, C-24), 119.9 (d, $^2J_{\text{PC}} = 24$ Hz, C-21/22), 120.0 (d, $^2J_{\text{PC}} =$

24 Hz, C-21/22), 123.1 (s, C-1), 128.4 (d, $^3J_{PC} = 7$ Hz, C-7), 128.9 (s, C-8), 131.4 (d, $^3J_{PC} = 7$ Hz, C-2), 133.6 (d, $^2J_{PC} = 20$ Hz, C-6), 134.9 (d, $^2J_{PC} = 20$ Hz, C-3), 138.3 (d, $^1J_{PC} = 10$ Hz, C-4/5), 138.4 (d, $^1J_{PC} = 12$ Hz, C-4/5), 146.7 (d, $^3J_{PC} = 2$ Hz, C-25/26), 146.7 (d, $^3J_{PC} = 2$ Hz, C-25/26), 152.1 (d, $^1J_{PC} = 8$ Hz, C-19/20), 152.2 (d, $^1J_{PC} = 8$ Hz, C-19/20) ppm; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.53 MHz, CDCl_3): $\delta = -18.0$ (s, PPh_2), -65.5 (s, PFur_2) ppm.

*), #) teilweise gegenseitig überlagert;

a) Signalisochronie.

7.9.4.2 Darstellung des Methylfurylphosphans 23



Nach **AAV 7** werden 5.56 g (23.59 mmol) 1,4-Dibrombenzol mit 9.07 mL (22.68 mmol) *n*-Butyllithium (2.5M in *n*-Hexan) monometalliert und zur Ringöffnung von 2.65 g (9.07 mmol) des [1]Ferrocenophans verwendet. Die hierdurch zugängliche lithiierte Ferrocenylphosphan-Spezies wird mit 5.39 g (23.59 mmol) Chlordi(2-(5-methylfuryl))phosphan zur Reaktion gebracht. Nach säulenchromatographischer Reinigung an ALOX (zunächst *n*-Hexan-Diethylether = 10:1, dann *n*-Hexan-Diethylether = 1:1) erhält man die Titelverbindung **23** analysenrein in Form eines viskosen orangen Öls.

Ausbeute: 4.59 g (7.17 mmol) 79 % bezogen auf FcPPh

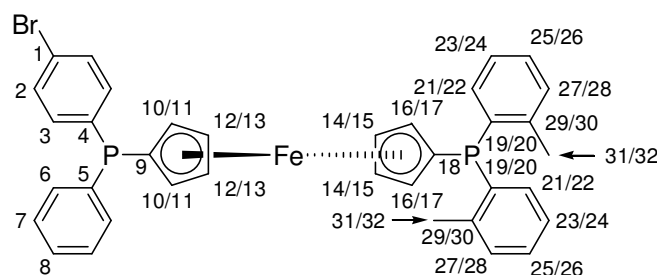
$\text{C}_{32}\text{H}_{27}\text{FeP}_2\text{O}_2\text{Br}$ (641.25 g/mol): EA [%] ber.: C 59.94; H 4.24; gef.: C 60.17; H 4.36; **IR** (NaCl): $\tilde{\nu} = 698$ (m, $\gamma_{\text{Ph-Ring}}$), 733 (s, $\gamma_{\text{C(Ph)-H}}$, monosubstituiertes Benzol), 814/831 (m, $\gamma_{\text{C(Ph)-H}}$, *p*-disubstituiertes Benzol), 1010/1019 (s, $\nu_{\text{C-O-C}}$), 1068 (m, $\nu_{\text{C=C-Br}}$), 1434/1476/1496/1571/1593 (m, $\nu_{\text{C=C}}$), 2857/2921/2952 (w, $\nu_{\text{Csp}^3\text{-H}}$), 3070 (m, $\nu_{\text{Csp}^2\text{-H}}$) cm^{-1} ; ^1H -NMR (500.3 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.34$ (dd, $^4J_{\text{HH}} = 0.9$ Hz, $^5J_{\text{HH}} = 0.5$ Hz, H-27/28), 2.35 (dd, $^4J_{\text{HH}} = 0.9$ Hz, $^5J_{\text{HH}} = 0.5$ Hz, H-27/28), 4.02 (kB, H-16, H-17), 4.23 (ddt, $^4J_{\text{PH}} = 0.6$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 2.4$ Hz (J_{AB} , J_{BC}), $^4J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, H-12/13), 4.25 (ddt, $^4J_{\text{PH}} = 0.6$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 2.4$ Hz (J_{BC} , J_{CD}), $^4J_{\text{HH}} =$

1.3 Hz, H-12/13), 4.29 (kB, H-14, H-15), 4.37 (ddt, $^3J_{PH} = 2.2$ Hz, $^3J_{HH} = 2.5$ Hz, $^4J_{HH} = 1.3$ Hz (J_{AC} , J_{AD}), H-10/11), 4.41 (ddt, $^3J_{PH} = 2.2$ Hz, $^3J_{HH} = 2.5$ Hz, $^4J_{HH} = 1.3$ Hz (J_{BD} , J_{AD}), H-10/11), 6.01 (ddq,^{*}) $^4J_{PH} = 1.5$ Hz, $^3J_{HH} = 3.1$ Hz, $^4J_{HH} = 0.9$ Hz, H-23/24), 6.02 (ddq,^{*}) $^4J_{PH} = 1.5$ Hz, $^3J_{HH} = 3.1$ Hz, $^4J_{HH} = 0.9$ Hz, H-23/24), 6.55 (ddq,[#]) $^3J_{PH} = 1.8$ Hz, $^3J_{HH} = 3.1$ Hz, $^5J_{HH} = 0.5$ Hz, H-21/22), 6.56 (ddq,[#]) $^3J_{PH} = 1.8$ Hz, $^3J_{HH} = 3.1$ Hz, $^5J_{HH} = 0.5$ Hz, H-21/22), 7.21 (ddho, $^3J_{PH} = 6.8$ Hz, H-3), 7.33 - 7.40 (kB, H-6 - H-8), 7.46 (ddho, $^4J_{PH} = 1.1$ Hz, H-2) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.81 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.0^{\text{a}}$ (s, C-27, C-28), 72.2 (kB, C-14, C-15), 72.5 (kB, C-12, C-13), 73.4 (d, $^2J_{PC} = 13$ Hz, C-10/11), 73.8 (d, $^2J_{PC} = 16$ Hz, C-10/11), 74.3 (d, $^2J_{PC} = 18$ Hz, C-16/17), 74.4 (d, $^2J_{PC} = 17$ Hz, C-16/17), 74.6 (d, $^1J_{PC} = 3$ Hz, C-9/18), 76.2 (d, $^1J_{PC} = 7$ Hz, C-9/18), 106.9^b) (d, $^3J_{PC} = 6$ Hz, C-23, C-24), 120.9 (d, $^2J_{PC} = 22$ Hz, C-21/22), 121.0 (d, $^2J_{PC} = 22$ Hz, C-21/22), 123.0 (s, C-1), 128.3 (d, $^3J_{PC} = 7$ Hz, C-7), 128.8 (s, C-8), 131.3 (d, $^3J_{PC} = 7$ Hz, C-2), 133.6 (d, $^2J_{PC} = 20$ Hz, C-6), 134.9 (d, $^2J_{PC} = 20$ Hz, C-3), 138.4 (d, $^1J_{PC} = 10$ Hz, C-4/5), 138.5 (d, $^1J_{PC} = 12$ Hz, C-4/5), 150.2 (d, $^1J_{PC} = 5$ Hz, C-19/20), 150.3 (d, $^1J_{PC} = 5$ Hz, C-19/20), 156.5 (d, $^3J_{PC} = 3$ Hz, C-25/26), 156.6 (d, $^3J_{PC} = 3$ Hz, C-25/26) ppm; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.53 MHz, CDCl_3): $\delta = -17.8$ (s, PPh_2), -65.3 (s, $\text{P}(\text{MeFur})_2$) ppm.

*), #) teilweise gegenseitig überlagert;

a), b) Signalisochronie.

7.9.4.3 Darstellung des *o*-Tolylphosphans **24**



Nach **AAV 7** werden 6.51 g (27.59 mmol) 1,4-Dibrombenzol mit 10.61 mL (26.53 mmol) *n*-Butyllithium (2.5M in *n*-Hexan) monometalliert und zur Ringöffnung von 3.10 g (10.61 mmol) des [1]Ferrocenophans verwendet. Die hierdurch zugängliche lithiierte Ferrocenylphosphan-Spezies wird mit 6.86 g (27.59 mmol) Chlordi(*o*-tolyl)phosphan zur Reaktion gebracht. Nach säulenchromatographischer Reinigung an ALOX (zunächst *n*-Hexan-Diethylether = 20:1, dann *n*-Hexan-Diethylether = 4:1) erhält man die Titelverbindung **24** analysenrein in Form eines gelben Feststoffs.

Ausbeute:

6.03 g (9.12 mmol)

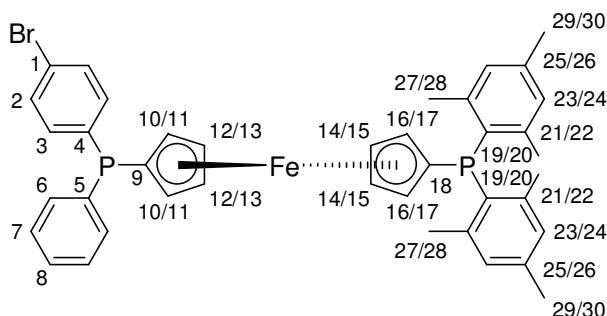
86 % bezogen auf FcPPh

$\text{C}_{36}\text{H}_{31}\text{FeP}_2\text{Br}$ (661.33 g/mol): **EA** [%] ber.: C 65.38; H 4.72; gef.: C 65.58; H 4.75; **MP**: 137 °C; **IR** (NaCl): $\tilde{\nu}$ = 698 (m, $\gamma_{\text{Ph-Ring}}$), 733 (s, $\gamma_{\text{C(Ph)-H}}$, monosubstituiertes Benzol), 750 (s, $\gamma_{\text{C(Ph)-H}}$, *o*-disubstituiertes Benzol), 814/828 (m, $\gamma_{\text{C(Ph)-H}}$, *p*-disubstituiertes Benzol), 1067 (m, $\nu_{\text{C=C-Br}}$), 1434/1451/1475 (m, $\nu_{\text{C=C}}$), 1571/1587 (w, $\nu_{\text{C=C}}$), 2969 (w, $\nu_{\text{Csp}^3\text{-H}}$), 3054 (m, $\nu_{\text{Csp}^2\text{-H}}$) cm^{-1} ; **$^1\text{H-NMR}$** (500.3 MHz, CDCl_3): δ = 2.45 (s, H-31/32), 2.47 (s, H-31/32), 3.98 (dddd, $^3J_{\text{PH}} = 2.1$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 2.4$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz (J_{AC}), $^4J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz (J_{AD}), H-10/11), 4.01 (dddd, $^3J_{\text{PH}} = 2.0$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 2.4$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz (J_{BD}), $^4J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz (J_{AD}), H-10/11), 4.03 (kB, H-16, H-17), 4.25 - 4.29 (kB, H-12 - H-15), 6.97^{a)} (kB, H-21, H-22), 7.04^{b)} (kB, H-25, H-26), 7.13^{#)} (ddho, $^3J_{\text{PH}} = 6.8$ Hz, H-3), 7.13^{c),#)} (kB, H-27, H-28), 7.19^{d)} (kB, H-23, H-24), 7.26 - 7.31 (kB, H-6 - H-8), 7.39 (ddho, $^4J_{\text{PH}} = 1.1$ Hz, H-2) ppm; **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (125.81 MHz, CDCl_3): δ = 21.4 (d, $^3J_{\text{PC}} = 22$ Hz, C-31/32), 21.5 (d, $^3J_{\text{PC}} = 22$ Hz, C-31/32), 72.3 - 72.5 (kB, C-12 - C-15), 73.6 (d, $^2J_{\text{PC}} = 14$ Hz, C-10/11), 73.8 (d, $^2J_{\text{PC}} = 16$ Hz, C-10/11), 74.3 (d, $^2J_{\text{PC}} = 14$ Hz, C-16/17), 74.3 (d, $^2J_{\text{PC}} = 15$ Hz, C-16/17), 76.1 (d, $^1J_{\text{PC}} = 8$ Hz, C-9), 77.1 (d, $^1J_{\text{PC}} = 7$ Hz, C-18), 123.1 (s, C-1), 125.7 (br. s,^{*}) C-25, C-26), 128.3 (d, $^3J_{\text{PC}} = 7$ Hz, C-7), 128.5 (s, C-23/24), 128.6 (s, C-23/24), 128.8 (s, C-8), 129.9 (d,⁺) $^3J_{\text{PC}} = 5$ Hz, C-27, C-28), 131.3 (d, $^3J_{\text{PC}} = 7$ Hz, C-2), 133.4 (d, $^2J_{\text{PC}} = 1$ Hz, C-21/22), 133.5 (d, $^2J_{\text{PC}} = 1$ Hz, C-21/22), 133.5 (d, $^2J_{\text{PC}} = 20$ Hz, C-6), 134.9 (d, $^2J_{\text{PC}} = 20$ Hz, C-3), 137.4 (d, $^1J_{\text{PC}} = 11$ Hz, C-19/20), 137.6 (d, $^1J_{\text{PC}} = 11$ Hz, C-19/20), 138.5 (d, $^1J_{\text{PC}} = 10$ Hz, C-4/5), 138.5 (d, $^1J_{\text{PC}} = 11$ Hz, C-4/5), 141.7 (d, $^2J_{\text{PC}} = 26$ Hz, C-29/30), 141.8 (d, $^2J_{\text{PC}} = 27$ Hz, C-29/30) ppm; **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (202.53 MHz, CDCl_3): δ = -17.7 (s, PPh_2), -37.0 (s, Po-Tol_2) ppm.

a), b), c), d) Signale der diastereotopen Protonen jeweils gegenseitig überlagert;

#) Signalüberschneidung;

*), +) Signalisochronie.

7.9.4.4 Darstellung des Mesitylphosphans **25**

Nach **AAV 7** werden 2.52 g (10.68 mmol) 1,4-Dibrombenzol mit 4.11 mL (10.27 mmol) *n*-Butyllithium (2.5M in *n*-Hexan) monometalliert und zur Ringöffnung von 1.20 g (4.11 mmol) des [1]Ferrocenophans verwendet. Die hierdurch zugängliche lithiierte Ferrocenylphosphan-Spezies wird mit 3.26 g (10.68 mmol) Chlordi(2-mesityl)phosphan zur Reaktion gebracht. Nach säulenchromatographischer Reinigung an ALOX (zunächst *n*-Hexan-Diethylether = 20:1, dann *n*-Hexan-Diethylether = 2:1) erhält man die Titelverbindung **25** analysenrein in Form eines blassgelben Feststoffs.

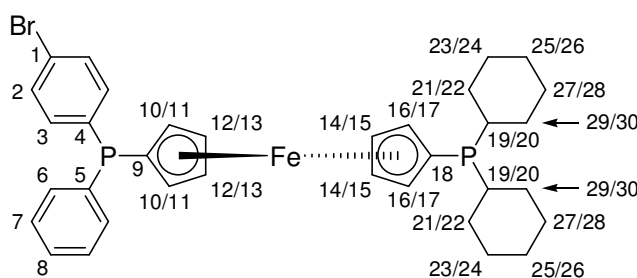
Ausbeute: 2.21 g (3.08 mmol) 75 % bezogen auf FcPPh

$C_{40}H_{39}FeP_2Br$ (717.43 g/mol): **EA** [%] ber.: C 66.96; H 5.48; gef.: C 67.02; H 5.81; **MP**: 102 °C; **IR** (NaCl): $\tilde{\nu}$ = 698 (s, $\gamma_{Ph-Ring}$), 734 (s, $\gamma_{C(Ph)-H}$, monosubstituiertes Benzol), 814/828 (m, $\gamma_{C(Ph)-H}$, *p*-disubstituiertes Benzol), 1068 (m, $\nu_{C=C-Br}$), 1435/1475/1570/1602 (m, $\nu_{C=C}$), 2920 (m, ν_{Csp^3-H}), 3054/3071 (m, ν_{Csp^2-H}) cm^{-1} ; **1H -NMR** (500.3 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.21 (s, H-27/28), 2.23 (s, H-27/28), 2.25 (s, H-29/30), 2.26 (s, H-29/30), 4.04 (kB, H-16, H-17), 4.17 (kB, H-10, H-11), 4.22 (dt, $^3J_{HH} = 2.4$ Hz (J_{AB} , J_{BC}), $^4J_{HH} = 1.3$ Hz, H-14/15), 4.25 (dt, $^3J_{HH} = 2.4$ Hz (J_{BC} , J_{CD}), $^4J_{HH} = 1.3$ Hz, H-14/15), 4.34 (dt, $^3J_{HH} = 2.4$ Hz (J_{AB} , J_{BC}), $^4J_{HH} = 1.3$ Hz, H-12/13), 4.36 (dt, $^3J_{HH} = 2.4$ Hz (J_{BC} , J_{CD}), $^4J_{HH} = 1.3$ Hz, H-12/13), 6.77 (d, $^4J_{PH} = 2.6$ Hz, H-23/24), 6.80 (d, $^4J_{PH} = 2.6$ Hz, H-23/24), 7.17 (ddho, $^3J_{PH} = 6.8$ Hz, H-3), 7.27 - 7.35 (kB, H-6 - H-8), 7.41 (ddho, $^4J_{PH} = 1.1$ Hz, H-2) ppm; **$^{13}C\{^1H\}$ -NMR** (125.81 MHz, $CDCl_3$): δ = 21.0 (s, C-29/30), 21.0 (s, C-29/30), 23.2 (d, $^3J_{PC} = 15$ Hz, C-31/32), 23.2 (d, $^3J_{PC} = 15$ Hz, C-31/32), 71.9 (dd, $^3J_{PC} = 4$ (2) Hz, C-14/15), 72.0 (dd, $^3J_{PC} = 4$ (2) Hz, C-14/15), 72.7 (dd, $^3J_{PC} = 4$ (1) Hz, C-12/13), 72.9 (dd, $^3J_{PC} = 4$ (1) Hz, C-12/13), 73.6 (d, $^2J_{PC} = 14$ Hz, C-10/11), 73.9 (d, $^2J_{PC} = 16$ Hz, C-10/11), 75.5 (br. d, $^2J_{PC} = 13$ Hz, C-16/17), 75.6 (br. d, $^2J_{PC} = 14$ Hz, C-16/17), 75.7 (d, $^1J_{PC} = 7$ Hz, C-9), 80.2 (d, $^1J_{PC} = 12$ Hz, C-18), 123.1 (s, C-1), 128.3 (d, $^3J_{PC} = 7$ Hz, C-7), 128.8 (s, C-8), 130.1 (br. d, $^3J_{PC} = 3$ Hz, C-23, C-24), 131.3 (d,

$^3J_{PC} = 7$ Hz, C-2), 131.8 (d, $^1J_{PC} = 20$ Hz, C-19/20), 131.9 (d, $^1J_{PC} = 20$ Hz, C-19/20), 133.6 (d, $^2J_{PC} = 20$ Hz, C-6), 134.9 (d, $^2J_{PC} = 20$ Hz, C-3), 137.6 (s, C-25/26), 137.6 (s, C-25/26), 138.6 (d, $^1J_{PC} = 10$ Hz, C-4/5), 138.6 (d, $^1J_{PC} = 12$ Hz, C-4/5), 142.3 (d, $^2J_{PC} = 15$ Hz, C-21/22), 142.3 (d, $^2J_{PC} = 15$ Hz, C-21/22) ppm; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.53 MHz, CDCl_3): $\delta = -17.5$ (s, PPh_2), -34.9 (s, PMes_2) ppm.

*) Signalisochronie.

7.9.4.5 Darstellung des Cyclohexylphosphans 26



Nach **AAV 7** werden 5.67 g (24.03 mmol) 1,4-Dibrombenzol mit 9.24 mL (23.11 mmol) *n*-Butyllithium (2.5M in *n*-Hexan) monometalliert und zur Ringöffnung von 2.70 g (9.24 mmol) des [1]Ferrocenophans verwendet. Die hierdurch zugängliche lithiierte Ferrocenylphosphan-Spezies wird mit 5.59 g (24.03 mmol) Chlordicyclohexylphosphan zur Reaktion gebracht. Nach säulenchromatographischer Reinigung an ALOX (zunächst *n*-Hexan-Diethylether = 25:1, dann *n*-Hexan-Diethylether = 4:1) erhält man die Titelverbindung **26** analysenrein in Form eines dunkelgelben Feststoffs.

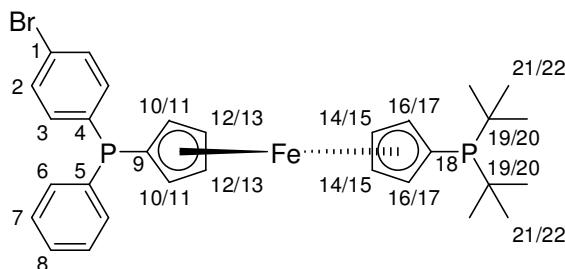
Ausbeute: 4.35 g (6.75 mmol) 73 % bezogen auf FcPPh

$\text{C}_{34}\text{H}_{39}\text{FeP}_2\text{Br}$ (645.37 g/mol): **EA** [%] ber.: C 63.28; H 6.09; gef.: C 63.39; H 6.14; **MP**: 74 °C; **IR** (NaCl): $\tilde{\nu} = 698$ (s, $\gamma_{\text{Ph-Ring}}$), 740 (s, $\gamma_{\text{C(Ph)-H}}$, monosubstituiertes Benzol), 814/828 (s, $\gamma_{\text{C(Ph)-H}}$, *p*-disubstituiertes Benzol), 1068 (m, $\nu_{\text{C=C-Br}}$), 1435/1447/1476/1570 (m, $\nu_{\text{C=C}}$), 2848/2922 (s, $\nu_{\text{Csp}^3\text{-H}}$), 3051/3069 (m, $\nu_{\text{Csp}^2\text{-H}}$) cm^{-1} ; ^1H -NMR (250.13 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.95 - 1.34$ (kB, H-19 - H-30), 1.61 - 1.90 (kB, H-19 - H-30), 4.02-4.04 (kB, H-10/11, H-16, H-17), 4.06 (m na., H-10/11), 4.09 (dddd, $^3J_{PH} = 1.5$ Hz, $^3J_{HH} = 2.5$ Hz, $^4J_{HH} = 1.2$ Hz (J_{BD}), $^4J_{HH} = 1.3$ Hz (J_{AD}), H-16/17), 4.19 (dt, $^3J_{HH} = 2.4$ Hz (J_{AB} , J_{BC}), $^4J_{HH} = 1.2$ Hz, H-14/15), 4.21 (dt, $^3J_{HH} = 2.4$ Hz (J_{BC} , J_{CD}), $^4J_{HH} = 1.2$ Hz, H-14/15), 4.36 (kB, H-12, H-13), 7.19 (ddho, $^3J_{PH} = 6.7$ Hz, H-3), 7.31 - 7.39 (kB, H-6 - H-8), 7.43 (ddho, $^4J_{PH} = 1.1$ Hz, H-2) ppm;

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.81 MHz, CDCl_3): δ = 26.5 (br. s, $^{*})$ C-25, C-26), 27.4 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 9 Hz, C-23/24, C-27/28), 27.4 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 9 Hz, C-23/24, C-27/28), 27.5 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 11 Hz, C-23/24, C-27/28), 27.5 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 11 Hz, C-23/24, C-27/28), 30.3 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 13 Hz, C-21/22, C-29/30), 30.4 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 13 Hz, C-21/22, C-29/30), 30.4 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 11 Hz, C-21/22, C-29/30), 30.5 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 11 Hz, C-21/22, C-29/30), 33.6 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 12 Hz, C-19/20), 33.6 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 12 Hz, C-19/20), 71.1 (kB, C-14, C-15), 72.4 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 11 Hz, C-16/17), 72.5 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 11 Hz, C-16/17), 73.0 (dd, $^3J_{\text{PC}}$ = 4 (1) Hz, C-12/13), 73.1 (dd, $^3J_{\text{PC}}$ = 4 (1) Hz, C-12/13), 73.5 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 13 Hz, C-10/11), 73.9 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 16 Hz, C-10/11), 75.7 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 7 Hz, C-9), 77.7 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 18 Hz, C-18), 123.1 (s, C-1), 128.3 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 7 Hz, C-7), 128.9 (s, C-8), 131.3 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 7 Hz, C-2), 133.6 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 20 Hz, C-6), 134.9 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 20 Hz, C-3), 138.4 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 10 Hz, C-4/5), 138.6 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 12 Hz, C-4/5) ppm; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.53 MHz, CDCl_3): δ = -17.7 (s, PPh_2), -7.5 (s, PCy_2) ppm.

$^{*})$ Signalisochronie.

7.9.4.6 Darstellung des *t*-Butylphosphans **27**



Nach **AAV 7** werden 6.93 g (29.37 mmol) 1,4-Dibrombenzol mit 11.30 mL (28.24 mmol) *n*-Butyllithium (2.5M in *n*-Hexan) monometalliert und zur Ringöffnung von 3.30 g (11.30 mmol) des [1]Ferrocenophans verwendet. Die hierdurch zugängliche lithiierte Ferrocenylphosphan-Spezies wird mit 5.31 g (29.37 mmol) Chlordi(*t*-butyl)phosphan zur Reaktion gebracht. Nach säulenchromatographischer Reinigung an ALOX (zunächst *n*-Hexan, dann *n*-Hexan-Diethylether = 10:1) erhält man die Titelverbindung **27** analysenrein als dunkelrotes Öls.

Ausbeute: 4.42 g (7.46 mmol) 66 % bezogen auf FcPPh

$\text{C}_{30}\text{H}_{35}\text{FeP}_2\text{Br}$ (593.30 g/mol): **EA** [%] ber.: C 60.73; H 5.95; gef.: C 61.22; H 6.43; **IR** (NaCl): $\tilde{\nu}$ = 698 (m, $\gamma_{\text{Ph-Ring}}$), 734 (s, $\gamma_{\text{C(Ph)-H}}$, monosubstituiertes Benzol), 813/828 (s, $\gamma_{\text{C(Ph)-H}}$,

p-disubstituiertes Benzol), 1068 (m, $\nu_{\text{C}=\text{Br}}$), 1434/1456/1571 (m, $\nu_{\text{C}=\text{C}}$), 1575 (s, $\nu_{\text{C}=\text{C}}$), 2861/2893/2943/2987 (s, $\nu_{\text{Csp}^3\text{-H}}$), 3070 (w, $\nu_{\text{Csp}^2\text{-H}}$) cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (500.3 MHz, CDCl_3): δ = 1.14 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 11.2 Hz, H-21/22), 1.15 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 11.2 Hz, H-21/22), 4.05 (dddd, $^3J_{\text{PH}}$ = 2.0 Hz, $^3J_{\text{HH}}$ = 2.7 Hz, $^4J_{\text{HH}}$ = 1.0 Hz (J_{AC}), $^4J_{\text{HH}}$ = 1.3 Hz (J_{AD}), H-10/11), 4.08 (dddd, $^3J_{\text{PH}}$ = 2.1 Hz, $^3J_{\text{HH}}$ = 2.7 Hz, $^4J_{\text{HH}}$ = 1.0 Hz (J_{BD}), $^4J_{\text{HH}}$ = 1.3 Hz (J_{AD}), H-10/11), 4.12 (dddd, $^3J_{\text{PH}}$ = 1.5 Hz, $^3J_{\text{HH}}$ = 2.5 Hz, $^4J_{\text{HH}}$ = 1.2 Hz (J_{AC}), $^4J_{\text{HH}}$ = 1.3 Hz (J_{AD}), H-16/17), 4.17 (dddd, $^3J_{\text{PH}}$ = 1.5 Hz, $^3J_{\text{HH}}$ = 2.5 Hz, $^4J_{\text{HH}}$ = 1.2 Hz (J_{BD}), $^4J_{\text{HH}}$ = 1.3 Hz (J_{AD}), H-16/17), 4.25 (dt, $^3J_{\text{HH}}$ = 2.4 Hz (J_{AB} , J_{BC}), $^4J_{\text{HH}}$ = 1.2 Hz, H-14/15), 4.27 (dt, $^3J_{\text{HH}}$ = 2.4 Hz (J_{BC} , J_{CD}), $^4J_{\text{HH}}$ = 1.2 Hz, H-14/15), 4.40 (kB, H-12, H-13), 7.20 (ddho, $^3J_{\text{PH}}$ = 6.8 Hz, H-3), 7.30 - 7.34 (kB, H-7, H-8), 7.36 (m, H-6), 7.42 (ddho, $^4J_{\text{PH}}$ = 1.2 Hz, H-2) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.81 MHz, CDCl_3): δ = 30.8 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 13 Hz, C-21/22), 30.9 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 13 Hz, C-21/22), 32.7 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 20 Hz, C-19/20), 32.7 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 20 Hz, C-19/20), 70.7 (dd, $^3J_{\text{PC}}$ = 3 (2) Hz, C-14/15), 70.8 (dd, $^3J_{\text{PC}}$ = 3 (2) Hz, C-14/15), 73.3 (dd, $^3J_{\text{PC}}$ = 4 (1) Hz, C-12/13), 73.4 (dd, $^3J_{\text{PC}}$ = 4 (1) Hz, C-12/13), 73.7 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 13 Hz, C-10/11), 73.8 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 12 Hz, C-16/17), 73.9 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 12 Hz, C-16/17), 74.2 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 16 Hz, C-10/11), 75.7 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 7 Hz, C-9), 79.4 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 29 Hz, C-18), 123.1 (s, C-1), 128.3 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 7 Hz, C-7), 128.9 (s, C-8), 131.3 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 7 Hz, C-2), 133.7 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 20 Hz, C-6), 134.9 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 20 Hz, C-3), 138.4 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 10 Hz, C-4/5), 138.6 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 12 Hz, C-4/5) ppm; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (202.53 MHz, CDCl_3): δ = -17.9 (s, PPh_2), +27.4 (s, Pt-Bu_2) ppm.

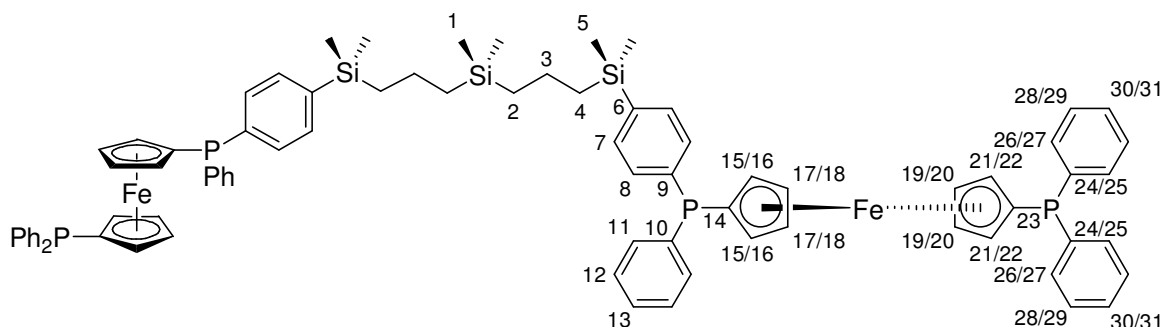
7.10 Synthese der Carbosilan-Ferrocenyldiphosphane 28a-e/29a-e

7.10.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der zweifach-substituierten Carbosilan-Ferrocenyldiphosphane 28a-e (AAV 8a)

2.50 Eq. der Brom-substituierten Ferrocenyl-Diphosphane **12**, **23**, **24**, **26**, **27** werden in Tetrahydrofuran (**12**, **24**) bzw. Diethylether (**23**, **26**, **27**) (10 mL/mmol) gelöst, auf -50 (**12**, **24**) respektive -20°C (**23**, **26**, **27**) gekühlt und tropfenweise mit 2.50 Eq. *n*-Butyllithium (2.5M in *n*-Hexan) versetzt. Nach beendeter Zugabe lässt man eine Stunde bei den diesen Temperaturen rühren und gibt dann, ebenfalls bei -50 bzw. -20 °C, eine Lösung von 1.0 Eq. des Chlorsilans $\text{Me}_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Cl})_2$ in Tetrahydrofuran (**12**, **24**) bzw. Diethylether (**23**, **26**, **27**) (10 mL/(mmol Chlorsilan)) zu. Anschließend wird die Kühlung entfernt, auf 25 °C erwärmt und noch eine Stunde gerührt. Man fügt den Reaktionsansätzen Aluminiumoxid (15 g/(mmol Chlorsilan)) zu und entfernt alle flüchtigen Bestandteile am Ölpumpenvakuum.

Die absorbierten Rohprodukte werden durch Säulenchromatographie mit ALOX als stationäre Phase gereinigt. Als Laufmittel zur Abtrennung von unumgesetztem bzw. überschüssigem Edukt werden *n*-Hexan-Diethylether-Mischungen verwendet, die Carbosilan-Ferrocenyl-Diphosphane **28a-e** werden mit *n*-Hexan:Diethylether = 1:1 eluiert. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile am Ölpumpenvakuum erhält man die Titelverbindungen als orange bis rote, sehr zäh viskose Öle (**28b**, **28d**, **28e**) bzw. als gelbe, niedrig schmelzende schaumartige Feststoffe (**28a**, **28c**).

7.10.1.1 Synthese des Carbosilan-Phenylphosphans **28a**



Nach **AAV 8a** werden 1.50 g (2.39 mmol) **12** mit 0.95 mL (2.39 mmol) *n*-Butyllithium (2.5M in *n*-Hexan) lithiiert und das metallierte Diphosphan mit 312 mg (0.98 mmol) $\text{Me}_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Cl})_2$ umgesetzt. Die Titelverbindung **28a** wird säulenchromatographisch an ALOX gereinigt (zunächst *n*-Hexan:Diethylether = 10:1, dann 1:1) und als gelber, schaumartiger Feststoff erhalten.

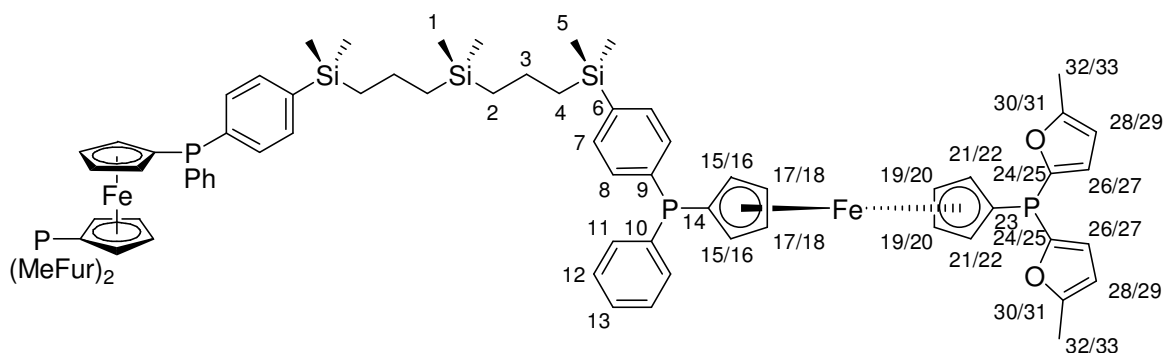
Ausbeute: 1.08 g (0.79 mmol) 81 % bezogen auf
 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Cl})_2$

$\text{C}_{80}\text{H}_{84}\text{Fe}_2\text{P}_4\text{Si}_3$ (1365.36 g/mol): **EA** [%] ber.: C 70.37; H 6.20; gef.: C 70.10; H 6.14; **MP**: < 50 °C; **IR** (NaCl): $\tilde{\nu}$ = 697 (s, $\gamma_{\text{Ph-Ring}}$), 742 (s, $\gamma_{\text{C(Ph)-H}}$, monosubstituiertes Benzol), 798/823 (m, $\nu_{\text{Si-C}}$), 829 (s, $\gamma_{\text{C(Ph)-H}}$, *p*-disubstituiertes Benzol), 1248 (m, $\delta_{\text{Si-Me}}$), 1433/1478/1584 (m, $\nu_{\text{C=C}}$), 2872/2911/2951 (m, $\nu_{\text{Csp}^3\text{-H}}$), 3051/3068 (m, $\nu_{\text{Csp}^2\text{-H}}$) cm^{-1} ; **$^1\text{H-NMR}$** (500.3 MHz, CDCl_3): δ = -0.07 (s, H-1), 0.27 (s, H-5), 0.56 (m, H-2), 0.82 (m, H-4), 1.38 (m, H-3), 4.01 (kB, H-15/16, H-21/22), 4.10 (kB, H-15/16, H-21/22), 4.26 - 4.29 (kB, H-17 - H-20), 7.28 - 7.40 (kB, H-8, H-11 - H-13, H-26 - H-31), 7.45 (ddho, $^4J_{\text{PH}} = 1.6$ Hz, H-7) ppm; **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (125.81 MHz, CDCl_3): δ = -3.0 (s, C-1), -2.8 (s, C-5), 18.5 (s, C-3), 20.1 (s, C-2), 20.4 (s, C-4), 72.4 - 72.6 (kB, C-17 - C-20), 73.6 (d, $^2J_{\text{PC}} = 13$ Hz, C-15/16/21/22), 73.7 (d, $^2J_{\text{PC}} = 14$ Hz, C-15/16/21/22), 73.9 (d, $^2J_{\text{PC}} = 15$ Hz, C-15/16/21/22), 74.1 (d, $^2J_{\text{PC}} = 17$ Hz, C-15/16/

21/22), 76.8 (d, $^1J_{PC} = 8$ Hz, C-14/23), 76.9 (d, $^1J_{PC} = 8$ Hz, C-14/23), 128.2 (d, $^3J_{PC} = 7$ Hz, C-12, C-28, C-29), 128.5 (s, C-13/30/31), 128.6 (s, C-13/30/31), 128.7 (s, C-13/30/31), 132.5 (d, $^2J_{PC} = 19$ Hz, C-8), 133.3 (d, $^3J_{PC} = 6$ Hz, C-7), 133.5 (d, $^2J_{PC} = 19$ Hz, C-26/27), 133.6 (d, $^2J_{PC} = 20$ Hz, C-26/27), 133.8 (d, $^2J_{PC} = 20$ Hz, C-11), 138.8 (d, $^1J_{PC} = 10$ Hz, C-10/24/25), 139.0 (d, $^1J_{PC} = 10$ Hz, C-10/24/25), 139.1 (d, $^1J_{PC} = 10$ Hz, C-10/24/25), 139.6 (d, $^1J_{PC} = 10$ Hz, C-9), 140.1 (s, C-6) ppm; $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (99.39 MHz, CDCl_3): $\delta = -3.7$ (s, $\text{Si}_{\text{terminal}}$), +1.0 (s, $\text{Si}_{\text{intern}}$) ppm; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101.25 MHz, CDCl_3): $\delta = -18.4$ (s, $\text{P}(\text{Ph})\text{C}_6\text{H}_4$ -4-Si), -18.2 (s, PPh_2) ppm.

*) Signalisochronie.

7.10.1.2 Synthese des Carbosilan-Methylfurylphosphans **28b**



Nach **AAV 8a** werden 1.34 g (2.09 mmol) **23** mit 0.83 mL (2.09 mmol) *n*-Butyllithium (2.5M in *n*-Hexan) lithiiert und das metallierte Diphosphan mit 275 mg (0.83 mmol) $\text{Me}_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Cl})_2$ umgesetzt. Die Titelverbindung **28b** wird säulenchromatographisch an ALOX gereinigt (zunächst *n*-Hexan:Diethylether = 4:1, dann 1:1) und als viskoses oranges Öl erhalten.

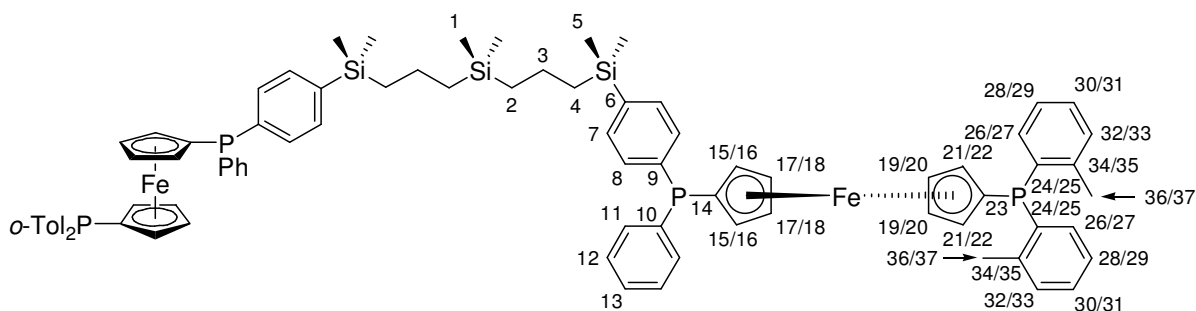
Ausbeute: 0.85 g (0.61 mmol) 74 % bezogen auf
 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Cl})_2$

$\text{C}_{76}\text{H}_{84}\text{Fe}_2\text{P}_4\text{Si}_3\text{O}_4$ (1381.32 g/mol): **EA** [%] ber.: C 66.08; H 6.13; gef.: 66.08; H 6.16; **IR** (NaCl): $\tilde{\nu} = 698$ (s, $\gamma_{\text{Ph-Ring}}$), 745 (s, $\gamma_{\text{C(Ph)-H}}$, monosubstituiertes Benzol), 785/807 (s, $\nu_{\text{Si-C}}$), 830 (s, $\gamma_{\text{C(Ph)-H}}$, *p*-disubstituiertes Benzol), 1018/1027 (s, $\nu_{\text{C-O-C}}$), 1249 (m, $\delta_{\text{Si-Me}}$), 1434/1497 (m, $\nu_{\text{C=C}}$), 2872/2912/2951 (m, $\nu_{\text{Csp}^3\text{-H}}$), 3051 (w, $\nu_{\text{Csp}^2\text{-H}}$) cm^{-1} ; ^1H -NMR (500.3 MHz, CDCl_3): $\delta = -0.10$ (s, H-1), 0.24 (s, H-5), 0.53 (m, H-2), 0.79 (m, H-4), 1.34 (m, H-3), 2.32

(br. s, ^{*}) H-32, H-33), 3.97 (m, H-15/16), 4.04 (m, H-15/16), 4.18 (kB, H-19, H-20), 4.22 (m, H-17/18), 4.23 (m, H-17/18), 4.33 (m, H-21/22), 4.37 (m, H-21/22), 5.95 (kB, H-28, H-29), 6.51 (kB, H-26, H-27), 7.27 - 7.33 (kB, H-8, H-12, H-13), 7.37 (m, H-11), 7.42 (ddho, ⁴*J*_{PH} = 1.6 Hz, H-7) ppm; ¹³C{¹H}-NMR (125.81 MHz, CDCl₃): δ = -3.0 (s, C-1), -2.8 (s, C-5), 14.1 (br. s, ^{*} C-32, C-33), 18.6 (s, C-3), 20.1 (s, C-2), 20.4 (s, C-4), 72.3-72.5 (kB, C-17 - C-20), 73.6 (d, ²*J*_{PC} = 13 Hz, C-15/16), 74.0 (d, ²*J*_{PC} = 16 Hz, C-15/16), 74.4 (br. d, ²*J*_{PC} = 17 Hz, C-21/22), 74.4 (br. d, ²*J*_{PC} = 18 Hz, C-21/22), 74.4 (d, ¹*J*_{PC} = 4 Hz, C-23), 76.9 (d, ¹*J*_{PC} = 7 Hz, C-14), 107.0 (d, [#] ³*J*_{PC} = 6 Hz, C-28, C-29), 120.9 (d, ²*J*_{PC} = 22 Hz, C-26/27), 121.0 (d, ²*J*_{PC} = 22 Hz, C-26/27), 128.2 (d, ³*J*_{PC} = 7 Hz, C-12), 128.7 (s, C-13), 132.5 (d, ²*J*_{PC} = 19 Hz, C-8), 133.3 (d, ³*J*_{PC} = 6 Hz, C-7), 133.8 (d, ²*J*_{PC} = 20 Hz, C-11), 138.9 (d, ¹*J*_{PC} = 10 Hz, C-10), 139.7 (d, ¹*J*_{PC} = 10 Hz, C-9), 140.1 (s, C-6), 150.4 (d, ¹*J*_{PC} = 4 Hz, C-24/25), 150.5 (d, ¹*J*_{PC} = 4 Hz, C-24/25), 156.6 (d, ³*J*_{PC} = 3 Hz, C-30/31), 156.6 (d, ³*J*_{PC} = 3 Hz, C-30/31) ppm; ²⁹Si{¹H}-NMR (99.39 MHz, CDCl₃): δ = -3.7 (s, *Si*_{terminal}), +1.0 (s, *Si*_{intern}) ppm; ³¹P{¹H}-NMR (101.25 MHz, CDCl₃): δ = -18.1 (s, *P*(Ph)C₆H₄-4-Si), -66.1 (s, *P*(MeFur)₂) ppm.

^{*}), [#]) Signalisochronie.

7.10.1.3 Synthese des Carbosilan-*o*-Tolylphosphans **28c**



Nach **AAV 8a** werden 1.45 g (2.19 mmol) **24** mit 0.88 mL (2.19 mmol) *n*-Butyllithium (2.5M in *n*-Hexan) lithiiert und das metallierte Diphosphan mit 289 mg (0.88 mmol) Me₂Si(CH₂CH₂CH₂SiMe₂Cl)₂ umgesetzt. Die Titelverbindung **28c** wird säulenchromatographisch an ALOX gereinigt (zunächst *n*-Hexan:Diethylether = 10:1, dann 1:1) und gelber, schaumartiger Feststoff erhalten.

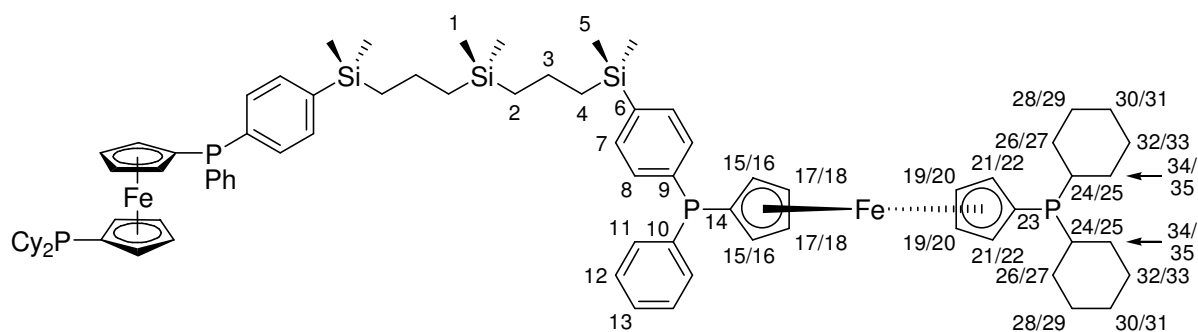
Ausbeute: 0.98 g (0.69 mmol)

78 % bezogen auf
Me₂Si(CH₂CH₂CH₂SiMe₂Cl)₂

$C_{84}H_{92}Fe_2P_4Si_3$ (1421.47 g/mol): **EA** [%] ber.: C 70.98; H 6.52; gef.: C 70.72; H 7.02; **MP**: < 50 °C; **IR** (NaCl): $\tilde{\nu}$ = 698 (s, $\gamma_{Ph-Ring}$), 747 (s, $\gamma_{C(Ph)-H}$, monosubstituiertes Benzol), 804/815 (s, ν_{Si-C}), 828 (s, $\gamma_{C(Ph)-H}$, *p*-disubstituiertes Benzol), 1248 (m, δ_{Si-Me}), 1434/1451/1467/1587 (m, $\nu_{C=C}$), 2872/2911/2952 (m, ν_{Csp^3-H}), 3052 (m, ν_{Csp^2-H}) cm^{-1} ; **1H -NMR** (500.3 MHz, $CDCl_3$): δ = -0.04 (s, H-1), 0.29 (s, H-5), 0.59 (m, H-2), 0.85 (m, H-4), 1.41 (m, H-3), 2.53 (br. s, H-36/37), 2.55 (br. s, H-36/37), 4.07 (m, H-15/16), 4.09 (m, H-21/22), 4.15 (m, H-15/16), 4.18 (m, H-21/22), 4.28 (kB, H-17, H-18), 4.30 (kB, H-19, H-20), 7.04 - 7.12 (kB, H-26 - H-33), 7.16 - 7.25 (kB, H-26 - H-33), 7.31 - 7.36 (kB, H-8, H-12, H-13), 7.40 (m, H-11), 7.47 (ddho, $^4J_{PH}$ = 1.6 Hz, H-7) ppm; **$^{13}C\{^1H\}$ -NMR** (125.81 MHz, $CDCl_3$): δ = -3.0 (s, C-1), -2.8 (s, C-5), 18.6 (s, C-3), 20.1 (s, C-2), 20.4 (s, C-4), 21.4 (br. d, $^3J_{PC}$ = 22 Hz, C-36/37), 21.5 (br. d, $^3J_{PC}$ = 22 Hz, C-36/37), 72.1 (br. d, $^3J_{PC}$ = 4 Hz, C-17/18/19/20), 72.3 (br. d, $^3J_{PC}$ = 3 Hz, C-17/18/19/20), 72.4 (br. d, $^3J_{PC}$ = 4 Hz, C-17/18/19/20), 72.5 (br. d, $^3J_{PC}$ = 3 Hz, C-17/18/19/20), 73.5 (d, $^2J_{PC}$ = 13 Hz, C-15/16), 74.2 (d, $^2J_{PC}$ = 17 Hz, C-15/16), 74.3 (d, $^2J_{PC}$ = 14 Hz, C-21/22), 74.4 (d, $^2J_{PC}$ = 16 Hz, C-21/22), 76.8 (br. d, $^1J_{PC}$ = 8 Hz, C-14/23), 76.8 (br. d, $^1J_{PC}$ = 7 Hz, C-14/23), 125.7 (br. s, *) C-30, C-31), 128.2 (d, $^3J_{PC}$ = 7 Hz, C-12), 128.5 (s, C-28/29), 128.5 (s, C-28/29), 128.7 (s, C-13), 129.9 (d, $^{\#}$) $^3J_{PC}$ = 5 Hz, C-32, C-33), 132.5 (d, $^2J_{PC}$ = 19 Hz, C-8), 133.3 (d, $^3J_{PC}$ = 6 Hz, C-7), 133.4 (br. s, C-26/27), 133.6 (br. s, C-26/27), 133.8 (d, $^2J_{PC}$ = 20 Hz, C-11), 137.5 (d, $^1J_{PC}$ = 11 Hz, C-24/25), 137.8 (d, $^1J_{PC}$ = 11 Hz, C-24/25), 138.8 (d, $^1J_{PC}$ = 10 Hz, C-10), 139.8 (d, $^1J_{PC}$ = 10 Hz, C-9), 140.1 (s, C-6), 141.7 (d, $^2J_{PC}$ = 26 Hz, C-34/35), 141.8 (d, $^2J_{PC}$ = 27 Hz, C-34/35) ppm; **$^{29}Si\{^1H\}$ -NMR** (99.39 MHz, $CDCl_3$): δ = -3.7 (s, $Si_{terminal}$), +1.1 (s, Si_{intern}) ppm; **$^{31}P\{^1H\}$ -NMR** (101.25 MHz, $CDCl_3$): δ = -18.2 (s, $P(Ph)C_6H_4-4-Si$), -38.0 (s, $PO-Tol_2$) ppm.

*), $^{\#}$) Signalisochronie.

7.10.1.4 Synthese des Carbosilan-Cyclohexylphosphans 28d



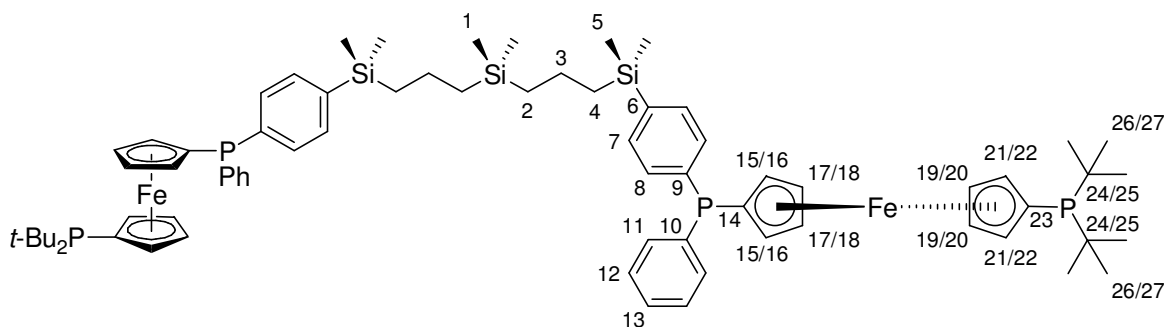
Nach **AAV 8a** werden 1.67 g (2.59 mmol) **26** mit 1.04 mL (2.59 mmol) *n*-Butyllithium (2.5M in *n*-Hexan) lithiiert und das metallierte Diphosphan mit 341 mg (1.04 mmol) $\text{Me}_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Cl})_2$ umgesetzt. Die Titelverbindung **28d** wird säulenchromatographisch an ALOX gereinigt (zunächst *n*-Hexan:Diethylether = 15:1, dann 1:1) und als viskoses oranges Öl erhalten.

Ausbeute: 1.08 g (0.78 mmol) 75 % bezogen auf
 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Cl})_2$

$\text{C}_{80}\text{H}_{108}\text{Fe}_2\text{P}_4\text{Si}_3$ (1389.56 g/mol): **EA** [%] ber.: C 69.15; H 7.83; gef.: C 69.25; H 8.19; **IR** (NaCl): $\tilde{\nu}$ = 697 (m, $\gamma_{\text{Ph-Ring}}$), 743 (m, $\gamma_{\text{C(Ph)-H}}$, monosubstituiertes Benzol), 803/817 (s, $\nu_{\text{Si-C}}$), 827 (s, $\gamma_{\text{C(Ph)-H}}$, *p*-disubstituiertes Benzol), 1248 (m, $\delta_{\text{Si-Me}}$), 1412/1434/1447/1479/1581 (m, $\nu_{\text{C=C}}$), 2849/2922 (s, $\nu_{\text{Csp}^3\text{-H}}$), 3051 (w, $\nu_{\text{Csp}^2\text{-H}}$) cm^{-1} ; **$^1\text{H-NMR}$** (500.3 MHz, CDCl_3): δ = -0.09 (s, H-1), 0.24 (s, H-5), 0.53 (m, H-2), 0.80 (m, H-4), 0.97 - 1.33 (kB, H-24 - H-35), 1.35 (m, H-3), 1.62 - 1.90 (kB, H-24 - H-35), 4.06 (kB, H-15/16, H-21/22), 4.08 (m, H-21/22), 4.10 (m, H-15/16), 4.21 (kB, H-19, H-20), 4.35 (kB, H-17, H-18), 7.29 - 7.35 (kB, H-8, H-12, H-13), 7.39 (m, H-11), 7.44 (ddho, $^4J_{\text{PH}}$ = 1.5 Hz, H-7) ppm; **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (125.81 MHz, CDCl_3): δ = -3.1 (s, C-1), -2.8 (s, C-5), 18.5 (s, C-3), 20.1 (s, C-2), 20.4 (s, C-4), 26.6 (br. s,^{a)} C-30, C-31), 27.4 (d,^{b)} $^3J_{\text{PC}}$ = 9 Hz, C-28/29, C-32/33), 27.5 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 11 Hz, C-28/29/32/33), 27.5 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 11 Hz, C-28/29/32/33), 30.4 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 13 Hz, C-26/27/34/35), 30.4 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 13 Hz, C-26/27/34/35), 30.5 (d,^{c)} $^3J_{\text{PC}}$ = 11 Hz, C-26/27, C-34/35), 33.6 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 12 Hz, C-24/25), 33.6 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 12 Hz, C-24/25), 71.3 (kB, C-19, C-20), 72.4 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 11 Hz, C-21/22), 72.5 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 11 Hz, C-21/22), 72.8 (dd, $^3J_{\text{PC}}$ = 4 (1) Hz, C-17/18), 72.8 (dd, $^3J_{\text{PC}}$ = 4 (1) Hz, C-17/18), 73.6 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 13 Hz, C-15/16), 73.9 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 15 Hz, C-15/16), 76.4 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 7 Hz, C-14), 77.5 (d,^{*}) C-23), 128.2 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 7 Hz, C-12), 128.6 (s, C-13), 132.6 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 19 Hz, C-8), 133.3 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 6 Hz, C-7), 133.7 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 19 Hz, C-11), 139.0 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 10 Hz, C-10), 139.7 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 10 Hz, C-9), 140.1 (s, C-6) ppm; **$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (49.66 MHz, CDCl_3): δ = -3.7 (s, $\text{Si}_{\text{terminal}}$), +1.1 (s, $\text{Si}_{\text{intern}}$) ppm; **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (101.25 MHz, CDCl_3): δ = -18.5 (s, $\text{P(Ph)C}_6\text{H}_4\text{-4-Si}$), -8.8 (s, PCy_2) ppm.

a), b), c) Signalisochronie;

*) teilweise vom CDCl_3 -Signal verdeckt, J_{PC} nicht bestimmbar.

7.10.1.5 Synthese des Carbosilan-*t*-Butylphosphans **28e**

Nach **AAV 8a** werden 1.47 g (2.47 mmol) **27** mit 0.99 mL (2.47 mmol) *n*-Butyllithium (2.5M in *n*-Hexan) lithiiert und das metallierte Diphosphan mit 326 mg (0.99 mmol) $\text{Me}_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Cl})_2$ umgesetzt. Die Titelverbindung **28e** wird säulenchromatographisch an ALOX gereinigt (zunächst *n*-Hexan:Diethylether = 25:1, dann 1:1) und als viskoses rotes Öl erhalten.

Ausbeute: 0.88 g (0.68 mmol) 69 % bezogen auf
 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Cl})_2$

$\text{C}_{72}\text{H}_{100}\text{Fe}_2\text{P}_4\text{Si}_3$ (1285.41 g/mol): **EA** [%] ber.: C 67.28; H 7.84; gef.: C 66.58; H 7.62; **IR** (NaCl): $\tilde{\nu}$ = 697 (s, $\gamma_{\text{Ph-Ring}}$), 734 (s, $\gamma_{\text{C(Ph)-H}}$, monosubstituiertes Benzol), 808 (s, $\nu_{\text{Si-C}}$), 833 (s, $\gamma_{\text{C(Ph)-H}}$, *p*-disubstituiertes Benzol), 1249 (m, $\delta_{\text{Si-Me}}$), 1434/1455/1475/1581 (m, $\nu_{\text{C=C}}$), 2862/2911/2952/2988 (s, $\nu_{\text{Csp}^3\text{-H}}$), 3052 (m, $\nu_{\text{Csp}^2\text{-H}}$) cm^{-1} ; **$^1\text{H-NMR}$** (500.3 MHz, CDCl_3): δ = -0.09 (s, H-1), 0.25 (s, H-5), 0.54 (m, H-2), 0.80 (m, H-4), 1.15 (d, $^3J_{\text{PH}}$ = 11.2 Hz, H-26/27), 1.16 (d, $^3J_{\text{PH}}$ = 11.2 Hz, H-26/27), 1.36 (m, H-3), 4.09 (kB, H-15, H-16), 4.15 (kB, H-21, H-22), 4.29 (kB, H-19, H-20), 4.40 (m, H-17, H-18), 7.29 - 7.33 (kB, H-12, H-13), 7.34 (ddho, $^3J_{\text{PH}}$ = 7.6 Hz, H-8), 7.40 (m, H-11), 7.44 (ddho, $^4J_{\text{PH}}$ = 1.6 Hz, H-7) ppm; **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (125.81 MHz, CDCl_3): δ = -3.0 (s, C-1), -2.8 (s, *) C-5), -2.8 (s, *) C-5), 18.5 (s, C-3), 20.1 (s, C-2), 20.4 (s, C-4), 30.9 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 13 Hz, C-26/27), 30.9 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 13 Hz, C-26/27), 32.7 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 20 Hz, C-24/25), 32.7 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 20 Hz, C-24/25), 70.9 (dd, $^3J_{\text{PC}}$ = 3 (2) Hz, C-19/20), 71.0 (dd, $^3J_{\text{PC}}$ = 3 (2) Hz, C-19/20), 73.2 (dd, $^3J_{\text{PC}}$ = 4 (1) Hz, C-17/18), 73.3 (dd, $^3J_{\text{PC}}$ = 4 (1) Hz, C-17/18), 73.6 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 12 Hz, C-21/22), 73.6 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 12 Hz, C-21/22), 73.9 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 14 Hz, C-15/16), 74.2 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 15 Hz, C-15/16), 76.4 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 7 Hz, C-14), 79.1 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 28 Hz, C-23), 128.2 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 7 Hz, C-12), 128.6 (s, C-13), 132.6 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 19 Hz, C-8), 133.3 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 6 Hz, C-7), 133.7 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 19 Hz, C-11), 139.0 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 10 Hz, C-10), 139.6 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 10 Hz, C-9), 140.1 (s, C-6) ppm; **$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (99.39 MHz,

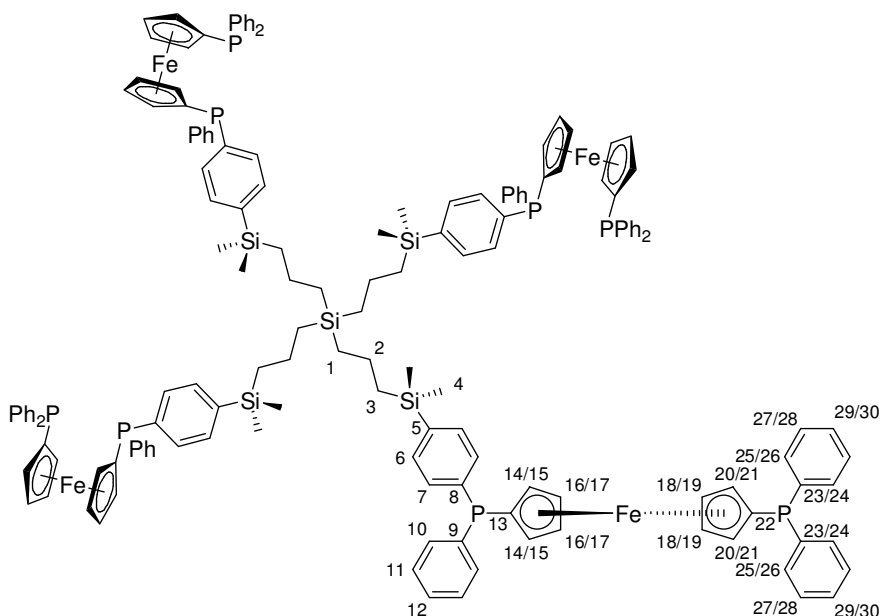
CDCl_3): $\delta = -3.7$ (s, $\text{Si}_{\text{terminal}}$), $+1.0$ (s, $\text{Si}_{\text{intern}}$) ppm; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101.25 MHz, CDCl_3): $\delta = -18.3$ (s, $\text{P}(\text{Ph})\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-Si}$), 25.7 (s, Pt-Bu_2) ppm.

*) Aus stereochemischen Gründen (siehe **Abschnitt 5.3.1**) liefert C-5 zwei Signale im Intensitätsverhältnis von 1:1.

7.10.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der vierfach-substituierten Carbosilan-Ferrocenyldiphosphane **29a-e** (AAV 8b)

5.00 Eq. der Brom-substituierten Ferrocenyl-Diphosphane **12**, **23**, **24**, **26**, **27** werden in Tetrahydrofuran (**12**, **24**) bzw. Diethylether (**23**, **26**, **27**) (10 mL/mmol) gelöst, auf -50 (**12**, **24**) respektive -20°C (**23**, **26**, **27**) gekühlt und tropfenweise mit 5.00 Eq. *n*-Butyllithium (2.5M in *n*-Hexan) versetzt. Nach beendeter Zugabe lässt man eine Stunde bei den diesen Temperaturen rühren und gibt dann, ebenfalls bei -50 bzw. -20°C , eine Lösung von 1.0 Eq. des Chlorsilans $\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Cl})_4$ in Tetrahydrofuran (**12**, **24**) bzw. Diethylether (**23**, **26**, **27**) (10 mL/(mmol Chlorsilan)) zu. Anschließend wird die Kühlung entfernt, auf 25°C erwärmt und noch eine Stunde gerührt. Man fügt den Reaktionsansätzen Aluminiumoxid (15 g/(mmol Chlorsilan)) zu und entfernt alle flüchtigen Bestandteile am Ölpumpenvakuum.

Die absorbierten Rohprodukte werden durch Säulenchromatographie mit ALOX als stationäre Phase gereinigt. Als Laufmittel zur Abtrennung von unumgesetztem bzw. überschüssigem Edukt werden *n*-Hexan-Diethylether-Mischungen verwendet, die Carbosilan-Ferrocenyl-Diphosphane **29a-e** werden mit Diethylether eluiert. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum erhält man die Titelverbindungen **29a-e** als gelbe/gelborange, niedrig schmelzende schaumartige Feststoffe.

7.10.2.1 Synthese des Carbosilan-Phenylphosphans **29a**

Nach **AAV 8b** werden 2.20 g (3.47 mmol) **12** mit 1.74 mL (3.47 mmol) *n*-Butyllithium (2.5M in *n*-Hexan) lithiiert und das metallierte Diphosphan mit 397 mg (0.69 mmol) $\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Cl})_4$ umgesetzt. Die Titelverbindung **29a** wird säulenchromatographisch an ALOX gereinigt (zunächst *n*-Hexan:Diethylether = 7.5:1, dann Diethylether) und als gelber schaumartiger Feststoff erhalten.

Ausbeute:

1.11 g (0.42 mmol)

61 % bezogen auf

$\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Cl})_4$

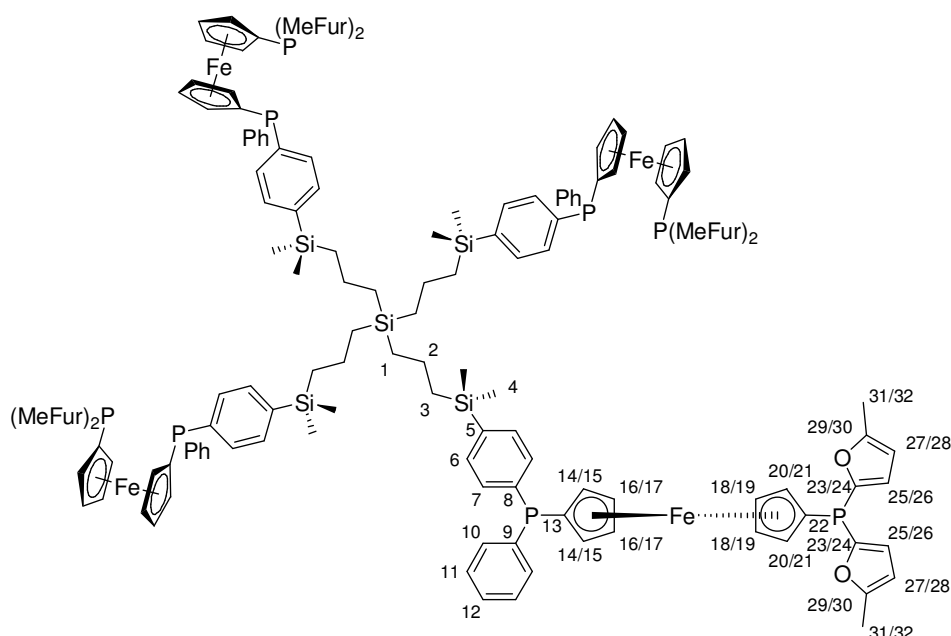
$\text{C}_{156}\text{H}_{156}\text{Fe}_4\text{P}_8\text{Si}_5$ (2642.51 g/mol): **EA** [%] ber.: C 70.91; H 5.95; gef.: C 70.63; H 6.16; **MP**: < 50 °C; **IR** (NaCl): $\tilde{\nu}$ = 697 (s, $\gamma_{\text{Ph-Ring}}$), 741 (s, $\gamma_{\text{C(Ph)-H}}$, monosubstituiertes Benzol), 799/823 (s, $\nu_{\text{Si-C}}$), 828 (s, $\gamma_{\text{C(Ph)-H}}$, *p*-disubstituiertes Benzol), 1249 (m, $\delta_{\text{Si-Me}}$), 1434/1479/1584 (s, $\nu_{\text{C=C}}$), 2872/2911/2952 (s, $\nu_{\text{Csp}^3\text{-H}}$), 3051/3068 (m, $\nu_{\text{Csp}^2\text{-H}}$) cm^{-1} ; **$^1\text{H-NMR}$** (500.3 MHz, CDCl_3): δ = 0.19 (s, H-4), 0.48 (m, H-1), 0.74 (m, H-3), 1.29 (m, H-2), 3.94 (m, H-14/15), 3.96 (m, H-20/21), 4.07 (kB, H-14/15, H-20/21), 4.21 - 4.25 (kB, H-16 - H-19), 7.22 - 7.38 (kB, H-6, H-7, H-10 - H-12, H-25 - H-30) ppm; **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (125.81 MHz, CDCl_3): δ = -2.7 (s, C-4), -2.7 (s, C-4), 17.5 (s, C-1), 18.7 (s, C-2), 20.6 (s, C-3), 72.4 - 72.7 (kB, C-16 - C-19), 73.5 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 11 Hz, C-14/15), 73.7 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 14 Hz, C-20/21), 74.0 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 16 Hz, C-14/15), 74.3 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 17 Hz, C-20/21), 76.8 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 8 Hz, C-13/22), 76.9 (d, $^{\#}$ C-13/22), 128.2 (d, * $^3J_{\text{PC}}$ = 7 Hz, C-11, C-27, C-28), 128.5 (s, C-12/29/30), 128.6 (s, C-12/29/30), 128.7 (br. s, C-12/29/30), 132.4 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 18 Hz, C-7), 133.3 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 6 Hz, C-6), 133.5 (d, $^2J_{\text{PC}}$ =

19 Hz, C-25/26), 133.6 (d, $^2J_{PC} = 20$ Hz, C-25/26), 133.9 (d, $^2J_{PC} = 20$ Hz, C-10), 138.7 (d, $^1J_{PC} = 10$ Hz, C-9/23/24), 139.0 (d, $^1J_{PC} = 10$ Hz, C-9/23/24), 139.2 (d, $^1J_{PC} = 10$ Hz, C-9/23/24), 139.8 (d, $^1J_{PC} = 10$ Hz, C-8), 140.0 (s, C-5) ppm; $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (99.39 MHz, CDCl_3): $\delta = -3.9$ (s, $\text{Si}_{\text{terminal}}$), $+0.7$ (s, $\text{Si}_{\text{intern}}$) ppm; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101.25 MHz, CDCl_3): $\delta = -18.5$ (s, $P(\text{Ph})\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-Si}$), -18.3 (s, $P\text{Ph}_2$) ppm.

#) teilweise vom CDCl_3 -Signal verdeckt, J_{PC} nicht bestimmbar;

*) Signalisochronie.

7.10.2.2 Synthese des Carbosilan-Methylfurylphosphans **29b**



Nach **AAV 8b** werden 1.87 g (2.92 mmol) **23** mit 1.46 mL (2.92 mmol) *n*-Butyllithium (2.5M in *n*-Hexan) lithiiert und das metallierte Diphosphan mit 333 mg (0.58 mmol) $\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Cl})_4$ umgesetzt. Die Titelverbindung **29b** wird säulenchromatographisch an ALOX gereinigt (zunächst *n*-Hexan:Diethylether = 5:1, dann Diethylether) und als gelber schaumartiger Feststoff erhalten.

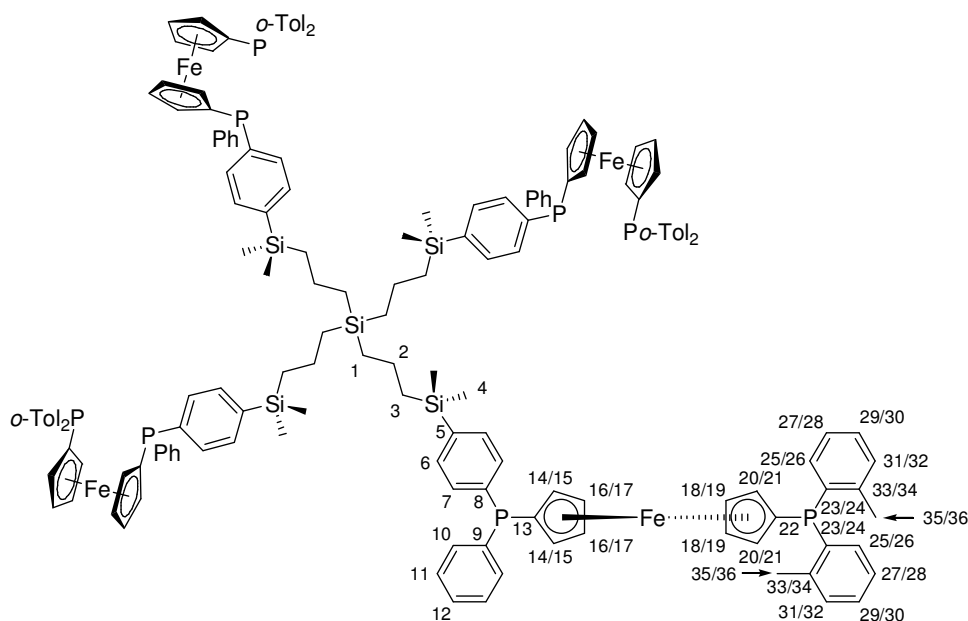
Ausbeute: 0.85 g (0.32 mmol) 55 % bezogen auf $\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Cl})_4$

$\text{C}_{148}\text{H}_{156}\text{Fe}_4\text{P}_8\text{Si}_5\text{O}_8$ (2674.42 g/mol): **EA** [%] ber.: C 66.47; H 5.88; gef.: C 66.67; H 5.88; **MP**: < 50 °C; **IR** (NaCl): $\tilde{\nu} = 698$ (s, $\gamma_{\text{Ph-Ring}}$), 745 (s, $\gamma_{\text{C(Ph)-H}}$, monosubstituiertes Benzol),

785/807 (s, $\nu_{\text{Si-C}}$), 830 (s, $\gamma_{\text{C(Ph)-H}}$, *p*-disubstituiertes Benzol), 1018/1027 (s, $\nu_{\text{C-O-C}}$), 1249 (m, $\delta_{\text{Si-Me}}$), 1434/1497 (m, $\nu_{\text{C=C}}$), 2874/2917/2952 (m, $\nu_{\text{Csp}^3\text{-H}}$), 3051 (w, $\nu_{\text{Csp}^2\text{-H}}$) cm^{-1} ; **$^1\text{H-NMR}$** (500.3 MHz, CDCl_3): δ = 0.21 (br. s, H-4), 0.50 (m, H-1), 0.76 (m, H-3), 1.31 (m, H-2), 2.32 (br. s,^{a)} H-31, H-32), 3.95 (m, H-14/15), 4.05 (m, H-14/15), 4.18 (kB, H-18, H-19), 4.21 (m, H-16/17), 4.23 (m, H-16/17), 4.33 (m, H-20/21), 4.38 (m, H-20/21), 5.95 (kB, H-27, H-28), 6.51 (kB, H-25, H-26), 7.25 - 7.31 (kB, H-6, H-7, H-10 - H-12), 7.35 - 7.41 (kB, H-6, H-7, H-10 - H-12) ppm; **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (125.81 MHz, CDCl_3): δ = -2.7 (s, C-4), -2.7 (s, C-4), 14.1 (br. s,^{b)} C-31, C-32), 17.5 (s, C-1), 18.7 (s, C-2), 20.6 (s, C-3), 72.3 - 72.5 (kB, C-16 - C-19), 73.4 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 12 Hz, C-14/15), 74.1 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 17 Hz, C-14/15), 74.4 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 17 Hz, C-20/21), 74.4 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 18 Hz, C-20/21), 74.4 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 4 Hz, C-22), 76.9 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 8 Hz, C-13), 107.0 (d,^{c)} $^3J_{\text{PC}}$ = 6 Hz, C-27, C-28), 120.9 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 22 Hz, C-25/26), 121.0 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 22 Hz, C-25/26), 128.2 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 7 Hz, C-11), 128.7 (s, C-12), 132.5 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 18 Hz, C-7), 133.3 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 6 Hz, C-6), 133.9 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 20 Hz, C-10), 138.8 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 10 Hz, C-9), 139.8 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 10 Hz, C-8), 140.0 (s, C-5), 150.4 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 4 Hz, C-23/24), 150.5 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 4 Hz, C-23/24), 156.6 (br. d,^{d)} $^3J_{\text{PC}}$ = 3 Hz, C-29, C-30) ppm; **$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (99.39 MHz, CDCl_3): δ = -3.7 (s, $\text{Si}_{\text{terminal}}$), +0.7 (s, $\text{Si}_{\text{intern}}$) ppm; **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (202.5 MHz, CDCl_3): δ = -17.2 (s, $\text{P(Ph)C}_6\text{H}_4\text{-4-Si}$), -65.1 (s, P(MeFur)_2) ppm.

a), b), c), d) Signalisochronie.

7.10.2.3 Synthese des Carbosilan-*o*-Tolylphosphans 29c

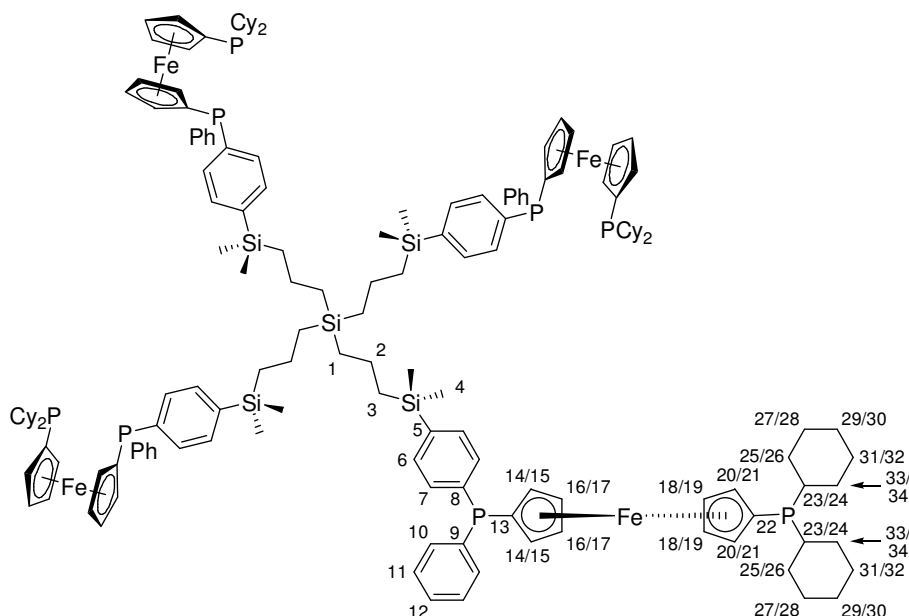


Nach **AAV 8b** werden 2.00 g (3.02 mmol) **24** mit 1.51 mL (3.02 mmol) *n*-Butyllithium (2.5M in *n*-Hexan) lithiiert und das metallierte Diphosphan mit 345 mg (0.60 mmol) $\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Cl})_4$ umgesetzt. Die Titelverbindung **29c** wird säulenchromatographisch an ALOX gereinigt (zunächst *n*-Hexan:Diethylether = 7.5:1, dann Diethylether) und als gelber schaumartiger Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1.06 g (0.38 mmol) 64 % bezogen auf
 $\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Cl})_4$

$\text{C}_{164}\text{H}_{172}\text{Fe}_4\text{P}_8\text{Si}_5$ (2754.72 g/mol): **EA** [%] ber.: C 70.50; H 6.29; gef.: C 70.35; H 6.66; **MP**: < 50 °C; **IR** (NaCl): $\tilde{\nu}$ = 699 (s, $\gamma_{\text{Ph-Ring}}$), 743 (s, $\gamma_{\text{C(Ph)-H}}$, monosubstituiertes Benzol), 801/814 (s, $\nu_{\text{Si-C}}$), 827 (s, $\gamma_{\text{C(Ph)-H}}$, *p*-disubstituiertes Benzol), 1249 (s, $\delta_{\text{Si-Me}}$), 1434/1451/1473/1587 (m, $\nu_{\text{C=C}}$), 2872/2911/2953 (m, $\nu_{\text{Csp}^3\text{-H}}$), 3052 (m, $\nu_{\text{Csp}^2\text{-H}}$) cm^{-1} ; **$^1\text{H-NMR}$** (500.3 MHz, CDCl_3): δ = 0.20 (s, H-4), 0.49 (m, H-1), 0.75 (m, H-3), 1.30 (m, H-2), 2.47 (br. s, C-35/36), 2.49 (br. s, C-35/36), 3.98 (m, H-14/15), 4.02 (m, H-20/21), 4.10 (m, H-14/15), 4.22 (kB, H-16, H-17), 4.24 (kB, H-18, H-19), 6.98 - 7.07 (kB, H-6, H-7, H-10 - H-12, H-25 - H-32), 7.10 - 7.20 (kB, H-6, H-7, H-10 - H-12, H-25 - H-32), 7.22 - 7.29 (kB, H-6, H-7, H-10 - H-12, H-25 - H-32), 7.32 - 7.40 (kB, H-6, H-7, H-10 - H-12, H-25 - H-32) ppm; **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (125.81 MHz, CDCl_3): δ = -2.7 (s, C-4), -2.7 (s, C-4), 17.5 (s, C-1), 18.7 (s, C-2), 20.6 (s, C-3), 21.4 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 22 Hz, C-35/36), 21.5 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 22 Hz, C-35/36), 72.1 (dd, $^3J_{\text{PC}}$ = 5 (1) Hz, C-16/17/18/19), 72.3 (dd, $^3J_{\text{PC}}$ = 3 (1) Hz, C-16/17/18/19), 72.4 (dd, $^3J_{\text{PC}}$ = 4 (1) Hz, C-16/17/18/19), 72.5 (dd, $^3J_{\text{PC}}$ = 4 (2) Hz, C-16/17/18/19), 73.4 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 12 Hz, C-14/15), 74.2 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 14 Hz, C-20/21), 74.3 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 18 Hz, C-14/15), 74.4 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 16 Hz, C-20/21), 76.8 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 8 Hz, C-13/22), 76.9 (d, *) C-13/22), 125.7 (br. s, $^{\#}$) C-29, C-30), 128.2 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 7 Hz, C-11), 128.5 (s, C-27/28), 128.6 (s, C-27/28), 128.7 (s, C-12), 129.9 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 5 Hz, C-31/32), 130.0 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 5 Hz, C-31/32), 132.4 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 18 Hz, C-7), 133.3 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 6 Hz, C-6), 133.4 (br. s, C-25/26), 133.6 (br. s, C-25/26), 133.9 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 20 Hz, C-10), 137.5 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 11 Hz, C-23/24), 137.8 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 11 Hz, C-23/24), 138.7 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 10 Hz, C-9), 139.9 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 10 Hz, C-8), 140.0 (s, C-5), 141.7 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 26 Hz, C-33/34), 141.8 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 27 Hz, C-33/34) ppm; **$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (49.66 MHz, CDCl_3): δ = -3.9 (s, $\text{Si}_{\text{terminal}}$), +0.7 (s, $\text{Si}_{\text{intern}}$) ppm; **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (101.25 MHz, CDCl_3): δ = -18.2 (s, $\text{P(Ph)C}_6\text{H}_4\text{-4-Si}$), -38.1 (s, Po-Tol_2) ppm.

*) teilweise vom CDCl_3 -Signal verdeckt, J_{PC} nicht bestimmbar; $^{\#}$) Signalisochronie

7.10.2.4 Synthese des Carbosilan-Cyclohexylphosphans **29d**

Nach **AAV 8b** werden 2.40 g (3.72 mmol) **26** mit 1.86 mL (3.72 mmol) *n*-Butyllithium (2.5M in *n*-Hexan) lithiiert und das metallierte Diphosphan mit 425 mg (0.74 mmol) $\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Cl})_4$ umgesetzt. Die Titelverbindung **29d** wird säulenchromatographisch an ALOX gereinigt (zunächst *n*-Hexan:Diethylether = 10:1, dann Diethylether) und als gelber schaumartiger Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1.19 g (0.44 mmol) 60 % bezogen auf $\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Cl})_4$

$\text{C}_{156}\text{H}_{204}\text{Fe}_4\text{P}_8\text{Si}_5$ (2690.89 g/mol): **EA** [%] ber.: C 69.93; H 7.64; gef.: C 69.59; H 7.65; **MP**: < 50 °C; **EA** [%] ber.: C 69.15; H 7.83; gef.: C 69.25; H 8.19; **IR** (NaCl): $\tilde{\nu}$ = 698 (m, $\gamma_{\text{Ph-Ring}}$), 741 (s, $\gamma_{\text{C(Ph)-H}}$, monosubstituiertes Benzol), 802/815 (m, $\nu_{\text{Si-C}}$), 827 (m, $\gamma_{\text{C(Ph)-H}}$, *p*-disubstituiertes Benzol), 1248 (m, $\delta_{\text{Si-Me}}$), 1434/1447/1479/1581 (m, $\nu_{\text{C=C}}$), 2855/2922 (s, $\nu_{\text{Csp}^3\text{-H}}$), 3051 (w, $\nu_{\text{Csp}^2\text{-H}}$) cm^{-1} ; **$^1\text{H-NMR}$** (500.3 MHz, CDCl_3): δ = 0.20 (s, *) H-4), 0.20 (s, *) H-4), 0.49 (m, H-1), 0.75 (m, H-3), 0.97 - 1.27 (kB, H-23 - H-34), 1.30 (m, H-2), 1.61 - 1.89 (kB, H-23 - H-34), 4.03 (kB, H-14/15, H-20/21), 4.08 (m, H-20/21), 4.09 (m, H-14/15), 4.20 (kB, H-18, H-19), 4.33 (kB, H-16, H-17), 7.27 - 7.31 (kB, H-6, H-7, H-10 - H-12), 7.36 - 7.41 (kB, H-6, H-7, H-10 - H-12) ppm; **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (125.81 MHz, CDCl_3): δ = -2.7 (s, C-4), -2.8 (s, C-4), 17.5 (s, C-1), 18.7 (s, C-2), 20.6 (s, C-3), 26.6 (br. s, a) C-29, C-30), 27.4 (d, b) $^3J_{\text{PC}}$ = 9 Hz, C-27/28, C-31/32), 27.5 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 11 Hz, C-27/28/31/32), 27.5 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 11 Hz, C-27/28/31/32), 30.4 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 13 Hz, C-25/26/33/34), 30.4 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 13 Hz, C-25/26/33/34),

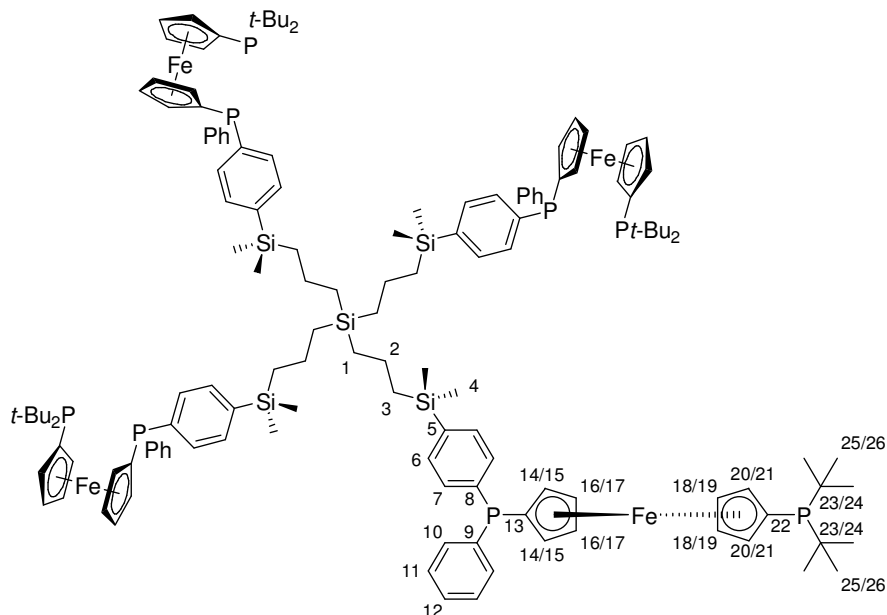
30.5 (d, $^3J_{PC} = 11$ Hz, C-25/26, C-33/34), 33.6 (d, $^1J_{PC} = 12$ Hz, C-23/24), 33.6 (d, $^1J_{PC} = 12$ Hz, C-23/24), 71.3 (kB, C-18, C-19), 72.4 (d, $^2J_{PC} = 11$ Hz, C-20/21), 72.5 (d, $^2J_{PC} = 11$ Hz, C-20/21), 72.9 (kB, C-16, C-17), 73.4 (d, $^2J_{PC} = 12$ Hz, C-14/15), 74.1 (d, $^2J_{PC} = 16$ Hz, C-14/15), 76.4 (d, $^1J_{PC} = 7$ Hz, C-13), 77.5 (d, $^{\#}$ C-22), 128.2 (d, $^3J_{PC} = 7$ Hz, C-11), 128.7 (s, C-12), 132.5 (d, $^2J_{PC} = 18$ Hz, C-7), 133.3 (d, $^3J_{PC} = 6$ Hz, C-6), 133.8 (d, $^2J_{PC} = 20$ Hz, C-10), 138.9 (d, $^1J_{PC} = 10$ Hz, C-9), 139.8 (d, $^1J_{PC} = 10$ Hz, C-8), 140.0 (s, C-5) ppm; $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (49.66 MHz, CDCl_3): $\delta = -3.9$ (s, $S_{i\text{terminal}}$), $+0.7$ (s, $S_{i\text{intern}}$) ppm; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101.25 MHz, CDCl_3): $\delta = -18.4$ (s, $P(\text{Ph})\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-Si}$), -8.7 (s, PCy_2) ppm.

*) Aus stereochemischen Gründen (siehe **Abschnitt 5.3.1**) liefert H-4 zwei Signale im Intensitätsverhältnis von 1:1;

a), b), c) Signalisochronie;

#) teilweise vom CDCl_3 -Signal verdeckt, Kopplungskonstante J_{PC} nicht bestimmbar

7.10.2.5 Synthese des Carbosilan-*t*-Butylphosphans **29e**



Nach **AAV 8b** werden 2.53 g (4.26 mmol) **27** mit 2.13 mL (4.26 mmol) *n*-Butyllithium (2.5M in *n*-Hexan) lithiiert und das metallierte Diphosphan mit 487 mg (0.85 mmol) $\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Cl})_4$ umgesetzt. Die Titelverbindung **29e** wird säulenchromatographisch an ALOX gereinigt (zunächst *n*-Hexan:Diethylether = 15:1, dann Diethylether) und als gelb-ranger schaumartiger Feststoff erhalten.

Ausbeute:

1.20 g (0.48 mmol)

57 % bezogen auf
 $\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Cl})_4$

$\text{C}_{140}\text{H}_{188}\text{Fe}_4\text{P}_8\text{Si}_5$ (2482.59 g/mol): **EA** [%] ber.: C 67.73; H 7.63; gef.: C 67.78; H 7.58; **MP**: < 50 °C; **IR** (NaCl): $\tilde{\nu}$ = 698 (s, $\gamma_{\text{Ph-Ring}}$), 734 (s, $\gamma_{\text{C(Ph)-H}}$, monosubstituiertes Benzol), 811 (s, $\nu_{\text{Si-C}}$), 827 (s, $\gamma_{\text{C(Ph)-H}}$, *p*-disubstituiertes Benzol), 1249 (m, $\delta_{\text{Si-Me}}$), 1434/1455/1475/1581 (m, $\nu_{\text{C=C}}$), 2861/2912/2952 (s, $\nu_{\text{Csp}^3\text{-H}}$), 3052 (m, $\nu_{\text{Csp}^2\text{-H}}$) cm^{-1} ; **$^1\text{H-NMR}$** (500.3 MHz, CDCl_3): δ = 0.19 (s, H-4), 0.48 (m, H-1), 0.74 (m, H-3), 1.13 (d, $^3J_{\text{PH}} = 11.2$ Hz, H-25/26), 1.13 (d, $^3J_{\text{PH}} = 11.2$ Hz, H-25/26), 1.29 (m, H-2), 4.04 (m, H-14/15), 4.08 (m, H-14/15), 4.11 (m, H-20/21), 4.13 (m, H-20/21), 4.26 (kB, H-18, H-19), 4.37 (kB, H-16, H-17), 7.26 - 7.31 (kB, H-6, H-7, H-10 - H-12), 7.35 - 7.41 (kB, H-6, H-7, H-10 - H-12) ppm; **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (125.81 MHz, CDCl_3): δ = -2.7 (s, C-4), -2.7 (s, C-4), 17.6 (s, C-1), 18.7 (s, C-2), 20.6 (s, C-3), 30.9 (d, $^2J_{\text{PC}} = 13$ Hz, C-25/26), 30.9 (d, $^2J_{\text{PC}} = 13$ Hz, C-25/26), 32.8 (d,^{a)} $^1J_{\text{PC}} = 20$ Hz, C-23, C-24), 71.0 (kB, C-18, C-19), 73.3 (kB, C-16, C-17), 73.8 (d, $^2J_{\text{PC}} = 12$ Hz, C-14/15), 73.8 (d,^{b)} $^2J_{\text{PC}} = 12$ Hz, C-20, C-21), 74.4 (d, $^2J_{\text{PC}} = 16$ Hz, C-14/15), 76.4 (d, $^1J_{\text{PC}} = 7$ Hz, C-13), 79.1 (d, $^1J_{\text{PC}} = 28$ Hz, C-22), 128.3 (d, $^3J_{\text{PC}} = 7$ Hz, C-11), 128.7 (s, C-12), 132.6 (d, $^2J_{\text{PC}} = 18$ Hz, C-7), 133.3 (d, $^3J_{\text{PC}} = 6$ Hz, C-6), 133.9 (d, $^2J_{\text{PC}} = 20$ Hz, C-10), 138.9 (d, $^1J_{\text{PC}} = 10$ Hz, C-9), 139.7 (d, $^1J_{\text{PC}} = 10$ Hz, C-8), 140.2 (s, C-5) ppm; **$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (99.39 MHz, CDCl_3): δ = -3.9 (s, $\text{Si}_{\text{terminal}}$), +0.7 (s, $\text{Si}_{\text{intern}}$) ppm; **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (202.5 MHz, CDCl_3): δ = -17.4 (s, $\text{P(Ph)C}_6\text{H}_4\text{-4-Si}$), 27.5 (s, Pt-Bu_2) ppm.

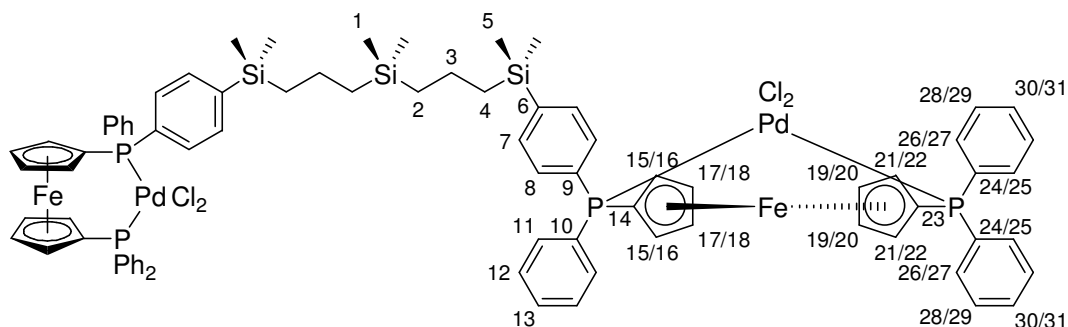
a), b) Signalisochronie.

7.11 Synthese der Diphosphan-PdCl₂-Komplexe 30a-e/31a-e/32b-e

7.11.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der zweifach-substituierten Carbosilan-Ferrocenyldiphosphan-PdCl₂-Komplexe 30a-e (AAV 9a)

1.0 Eq. der Carbosilan-Ferrocenyldiphosphane **28a-e** und 2.0 Eq. [(cod)PdCl₂] werden in Dichlormethan (50 mL/(mmol **28a-e**)) gelöst und eine Stunde bei 25 °C gerührt. Anschließend werden die klaren tiefroten Reaktionslösungen am Ölpumpenvakuum zur Trockene eingengt, die in ölig-viskoser Form zurückbleibenden Rohprodukte mit Diethylether (10 mL/(mmol **28a-e**)) versetzt und die erhaltenen Suspensionen einige Minuten im Ultraschallbad behandelt. Man lässt die Feststoffe absetzen, entfernt die überstehenden Lösungen durch Dekantieren, trocknet am Ölpumpenvakuum und wiederholt den Waschvorgang weitere drei bis fünf Male. Abschließend trocknet man die cod-freien Produkte über Nacht am Ölpumpenvakuum und erhält die Titelverbindungen **30a-c** auf diesem Wege analysenrein als tiefrote Feststoffe in annähernd quantitativer Ausbeute.

7.11.1.1 Synthese des Carbosilan-Phenylphosphan-PdCl₂-Komplexes 30a



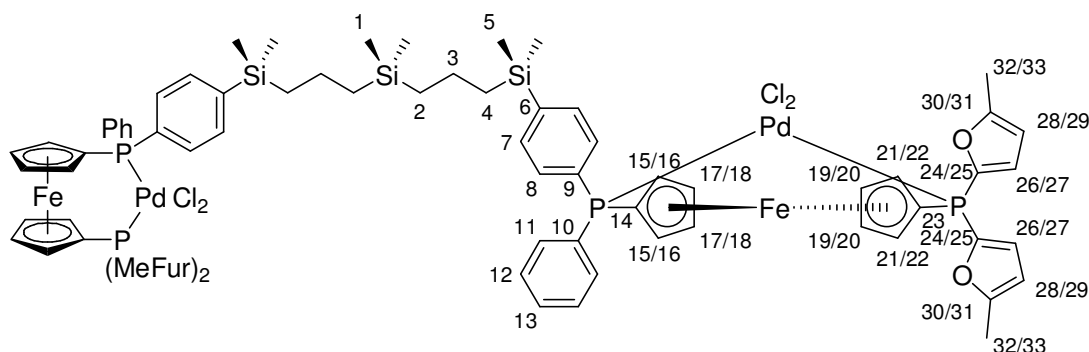
Nach **AAV 9a** werden 433 mg (0.32 mmol) **28a** mit 181 mg (0.63 mmol) [(cod)PdCl₂] umgesetzt. Die Titelverbindung **30a** wird in Form eines tiefroten Feststoffs erhalten.

Ausbeute: 97 % (530 mg, 0.31 mmol) bezogen auf **28a**.

C₈₀H₈₄Fe₂P₄Si₃Pd₂Cl₄ (1720.02 g/mol): **EA** [%] ber.: C 55.86; H 4.92; gef.: C 55.79; H 4.76; **MP**: 193 - 196 °C; **IR** (NaCl): $\tilde{\nu}$ = 696 (s, $\gamma_{\text{Ph-Ring}}$), 736 (s, $\gamma_{\text{C(Ph)-H}}$, monosubstituiertes Benzol), 822 (s, $\nu_{\text{Si-C}}$), 831 (s, $\gamma_{\text{C(Ph)-H}}$, *p*-disubstituiertes Benzol), 1251 (m, $\delta_{\text{Si-Me}}$), 1434/1481 (m, $\nu_{\text{C=C}}$), 2912/2953 (m, $\nu_{[\text{Csp}^3\text{-H}]}$), 3053 (m, $\nu_{[\text{Csp}^2\text{-H}]}$) cm⁻¹; **¹H-NMR** (500.3 MHz, CDCl₃): δ =

-0.08 (s, H-1), 0.25 (s, H-5), 0.55 (m, H-2), 0.81 (m, H-4), 1.36 (m, H-3), 4.08 (m, H-15/16/21/22), 4.11 (m, H-15/16/21/22), 4.22 (m, H-15/16/21/22), 4.24 (m, H-15/16/21/22), 4.35 (kB, H-17 - H-20), 4.39 (kB, H-17 - H-20), 7.33 - 7.39 (kB, H-7, H-12, H-13, H-28 - 31), 7.43 - 7.50 (kB, H-7, H-12, H-13, H-28 - 31), 7.81 - 7.94 (kB, H-8, H-11, H-26, H-27) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.81 MHz, CDCl_3): δ = -3.0 (s, C-1), -3.0 (br. s, C-1), -2.9 (s, C-5), -2.9 (s, C-5), -2.9 (s, C-5), 18.5 (s, C-3), 20.1 (s, C-2), 20.4 (br. s, C-4), 74.0 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 7 Hz, C-17/18/19/20), 74.1 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 7 Hz, C-17/18/19/20), 74.1 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 6 Hz, C-17/18/19/20), 74.2 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 7 Hz, C-17/18/19/20), 74.4 (dd, $^1J_{\text{PC}}$ = 56 Hz, $^3J_{\text{PC}}$ = 7 Hz, C-14/23), 74.5 (dd, $^1J_{\text{PC}}$ = 56 Hz, $^3J_{\text{PC}}$ = 7 Hz, C-14/23), 76.3 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 10 Hz, C-15/16/21/22), 76.3 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 10 Hz, C-15/16/21/22), 76.5 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 11 Hz, C-15/16/21/22), 76.5 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 10 Hz, C-15/16/21/22), 128.1 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 11 Hz, C-12/28/29), 128.2 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 11 Hz, C-12/28/29), 128.2 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 11 Hz, C-12/28/29), 128.2 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 11 Hz, C-12/28/29), 131.3 (s, C-13/30/31), 131.4 (s, C-13/30/31), 131.4 (s, C-13/30/31), 131.8 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 57 Hz, C-10), 132.0 (dd, $^1J_{\text{PC}}$ = 57 Hz, $^3J_{\text{PC}}$ = 3 Hz, C-24/25), 132.2 (dd, $^1J_{\text{PC}}$ = 57 Hz, $^3J_{\text{PC}}$ = 3 Hz, C-24/25), 132.2 (br. d, $^1J_{\text{PC}}$ = 57 Hz, C-9), 133.2 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 11 Hz, C-7), 135.0 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 11 Hz, C-11/26/27), 135.1 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 11 Hz, C-11/26/27), 135.1 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 11 Hz, C-11/26/27), 135.1 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 11 Hz, C-11/26/27), 135.1 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 11 Hz, C-11/26/27), 134.0 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 11 Hz, C-8), 134.0 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 11 Hz, C-8), 140.1 (s, C-6), 140.1 (s, C-6) ppm; $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (99.39 MHz, CDCl_3): δ = -3.1 (s, $\text{Si}_{\text{terminal}}$), -3.1 (s, $\text{Si}_{\text{terminal}}$), +1.1 (s, $\text{Si}_{\text{intern}}$) ppm; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.5 MHz, CDCl_3): δ = 33.5 (d, $^2J_{\text{PP}}$ = 19 Hz, $\text{P}(\text{Ph})\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-Si}$), 34.4 (d, $^2J_{\text{PP}}$ = 19 Hz, PPh_2) ppm.

7.11.1.2 Synthese des Carbosilan-Methylfurylphosphan-PdCl₂-Komplexes 30b



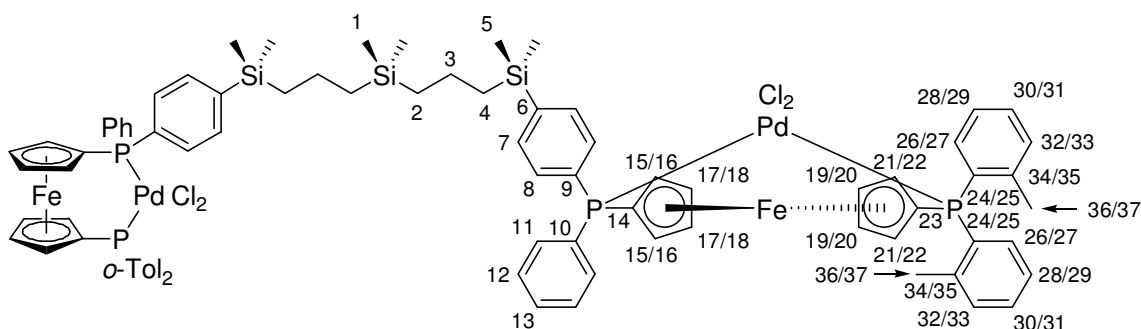
Nach **AAV 9a** werden 415 mg (0.30 mmol) **28b** mit 172 mg (0.60 mmol) [(cod)PdCl₂] umgesetzt. Die Titelverbindung **30b** wird in Form eines tiefroten Feststoffs erhalten.

Ausbeute: 95 % (495 mg, 0.29 mmol) bezogen auf **28b**.

$C_{76}H_{84}Fe_2P_4Si_3O_4Pd_2Cl_4$ (1735.97 g/mol): **EA** [%] ber.: C 52.58; H 4.88; gef.: C 52.79; H 4.77; **MP**: 181 - 185 (Zers.) °C; **IR** (NaCl): $\tilde{\nu}$ = 692 (m, $\gamma_{Ph-Ring}$), 738 (s, $\gamma_{C(Ph)-H}$, monosubstituiertes Benzol), 822 (s, ν_{Si-C}), 832 (s, $\gamma_{C(Ph)-H}$, *p*-disubstituiertes Benzol), 1023 (m, ν_{C-O-C}), 1251 (m, δ_{Si-Me}), 1434/1487/1589 (m, $\nu_{C=C}$), 2874/2914/2954 (m, ν_{Csp^3-H}), 3060 (w, ν_{Csp^2-H}) cm^{-1} ; **1H -NMR** (500.3 MHz, $CDCl_3$): δ = -0.10 (s, H-1), 0.23 (s, H-5), 0.54 (m, H-2), 0.80 (m, H-4), 1.34 (m, H-3), 2.13 (br. s, H-32/33), 2.18 (br. s, H-32/33), 3.76 (kB, H-15, H-16), 4.33 (kB, H-17/18, H-19/20), 4.44 (kB, H-17/18, H-19/20), 4.64 (m, H-21/22), 4.68 (m, H-21/22), 6.04 (kB, H-28, H-29), 6.88 (kB, H-26, H-27), 7.38 (m, H-12), 7.44 (m, H-13), 7.52 (ddho, $^4J_{PH}$ = 2.1 Hz, H-7), 7.87 - 7.97 (kB, H-8, H-11) ppm; **$^{13}C\{^1H\}$ -NMR** (125.81 MHz, $CDCl_3$): δ = -3.2 (s, C-1), -3.2 (s, C-1), -3.1 (s, C-5), -3.0 (s, C-5), -3.0 (s, C-5), 13.7 (br. s, C-32/33), 13.8 (br. s, C-32/33), 18.3 (s, C-3), 20.0 (br. s, C-2, C-4), 73.2 (dd, $^1J_{PC}$ = 66 Hz, $^3J_{P'C}$ = 5 Hz, C-23), 73.5 (d, $^3J_{PC}$ = 7 Hz, C-17/18/19/20), 73.7 (d, $^3J_{PC}$ = 7 Hz, C-17/18/19/20), 73.9 (dd, $^1J_{PC}$ = 57 Hz, $^3J_{P'C}$ = 7 Hz, C-14), 74.1 (d, $^3J_{PC}$ = 9 Hz, C-17/18/19/20), 74.4 (d, $^3J_{PC}$ = 9 Hz, C-17/18/19/20), 75.4 (d, $^2J_{PC}$ = 9 Hz, C-15/16), 75.6 (d, $^2J_{PC}$ = 9 Hz, C-15/16), 76.7 (d,*) $^2J_{PC}$ = 13 Hz, C-21/22), 107.9 (d, $^3J_{PC}$ = 8 Hz, C-28/29), 108.0 (d, $^3J_{PC}$ = 8 Hz, C-28/29), 125.3 (d, $^2J_{PC}$ = 18 Hz, C-26/27), 125.4 (d, $^2J_{PC}$ = 18 Hz, C-26/27), 128.1 (d, $^3J_{PC}$ = 7 Hz, C-12), 131.1 (br. s, C-13), 133.1 (d, $^3J_{PC}$ = 11 Hz, C-7), 133.5 (d, $^1J_{PC}$ = 57 Hz, C-10), 133.7 (br. d, $^1J_{PC}$ = 57 Hz, C-9), 133.8 (d, $^2J_{PC}$ = 11 Hz, C-8), 134.8 (d, $^2J_{PC}$ = 11 Hz, C-11), 141.4 (d, $^1J_{PC}$ = 92 Hz, C-24/25), 141.6 (d, $^1J_{PC}$ = 92 Hz, C-24/25), 143.8 (br. s, C-6), 158.8 (d, $^3J_{PC}$ = 6 Hz, C-30/31), 158.9 (d, $^3J_{PC}$ = 6 Hz, C-30/31) ppm; **$^{29}Si\{^1H\}$ -NMR** (99.39 MHz, $CDCl_3$): δ = -3.2 (s, $Si_{terminal}$), -3.2 (s, $Si_{terminal}$), +1.0 (s, Si_{intern}) ppm; **$^{31}P\{^1H\}$ -NMR** (202.53 MHz, $CDCl_3$): δ = 32.7 (d, $^2J_{PP}$ = 13 Hz, $P(Ph)C_6H_4-4-Si$), -3.4 (d, $^2J_{PP}$ = 13 Hz, $P(MeFur)_2$) ppm.

*: Signalisochronie

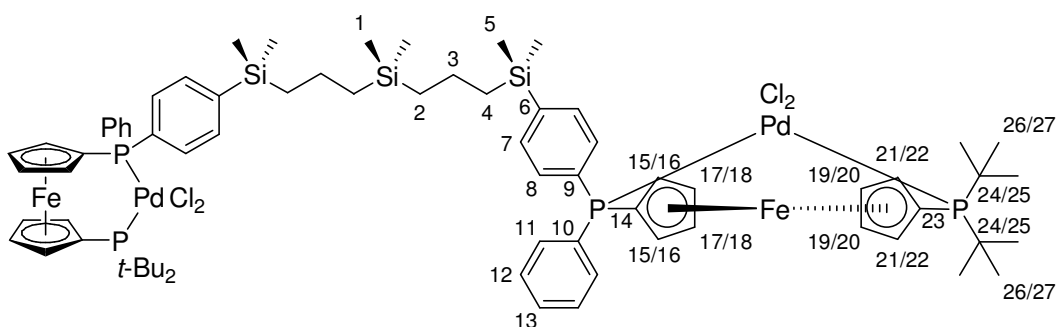
7.11.1.3 Synthese des Carbosilan-*o*-Tolylphosphan-PdCl₂-Komplexes 30c



$C_{80}H_{108}Fe_2P_4Si_3Pd_2Cl_4$ (1744.21 g/mol): **EA** [%] ber.: C 55.09; H 6.24; gef.: C 55.40; H 6.38; **MP**: 165 - 168 °C; **IR** (NaCl): $\tilde{\nu}$ = 697 (m, $\gamma_{\text{Ph-Ring}}$), 734 (s, $\gamma_{\text{C(Ph)-H}}$, monosubstituiertes Benzol), 820 (s, $\nu_{\text{Si-C}}$), 833 (m, $\gamma_{\text{C(Ph)-H}}$, *p*-disubstituiertes Benzol), 1250 (m, $\delta_{\text{Si-Me}}$), 1436/1448/1482 (m, $\nu_{\text{C=C}}$), 2852/2929 (s, $\nu_{\text{Csp}^3\text{-H}}$), 3058 (w, $\nu_{\text{Csp}^2\text{-H}}$) cm^{-1} ; **$^1\text{H-NMR}$** (500.3 MHz, CDCl_3): δ = -0.09 (s, H-1), 0.24 (br. s, H-5), 0.54 (m, H-2), 0.80 (m, H-4), 1.12 - 1.41 (kB, H-3, H-26 - H-35), 1.59 - 1.74 (kB, H-26 - H-35), 1.83 - 2.04 (kB, H-26 - H-35), 2.47 (kB, H-3, H-26 - H-35), 2.71 (kB, H-24, H-25), 4.07 (kB, H-15, H-16), 4.31 (kB, H-17 - H-20), 4.41 (kB, H-17 - H-20), 4.67 (kB, H-21, H-22), 7.27 - 7.46 (kB, H-12, H-13), 7.52 (ddho, $^4J_{\text{PH}} = 2.6$ Hz, H-7) 7.92 (ddho, $^3J_{\text{PH}} = 12.4$ Hz, H-8), 7.99 (m, H-11) ppm; **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (125.81 MHz, CDCl_3): δ = -3.0 (br. s, C-1), -2.9 (s, C-5), -2.9 (br. s, C-5), 18.5 (s, C-3), 20.1 (s, C-2), 20.1 (br. s, C-4), 26.1 (br. s,^a C-30, C-31), 26.9 (d,^b $^3J_{\text{PC}} = 12$ Hz, C-28/29, C-32/33), 27.2 (d,^c $^3J_{\text{PC}} = 13$ Hz, C-28/29, C-32/33), 29.5 (d,^d $^3J_{\text{PC}} = 7$ Hz, C-26/27, C-34/35), 30.1 (s, C-26/27, C-34/35), 30.3 (s, C-26/27, C-34/35), 37.0 (d, $^1J_{\text{PC}} = 29$ Hz, C-24/25), 37.1 (d, $^1J_{\text{PC}} = 29$ Hz, C-24/25), 72.3 (d, $^3J_{\text{PC}} = 6$ Hz, C-17/18/19/20), 72.4 (d, $^3J_{\text{PC}} = 7$ Hz, C-17/18/19/20), 72.5 (d, $^3J_{\text{PC}} = 6$ Hz, C-17/18/19/20), 72.6 (d, $^3J_{\text{PC}} = 6$ Hz, C-17/18/19/20), 74.2 (d, $^2J_{\text{PC}} = 8$ Hz, C-15/16), 74.3 (d, $^2J_{\text{PC}} = 8$ Hz, C-15/16), 76.5 (d, $^2J_{\text{PC}} = 9$ Hz, C-21/22), 76.6 (d, $^2J_{\text{PC}} = 9$ Hz, C-21/22), 78.9 (dd, $^1J_{\text{PC}} = 43$ Hz, $^3J_{\text{PC}} = 9$ Hz, C-23), 79.5 (dd, $^1J_{\text{PC}} = 53$ Hz, $^3J_{\text{PC}} = 6$ Hz, C-14), 128.1 (d, $^3J_{\text{PC}} = 11$ Hz, C-12), 130.9 (br. s, C-13), 133.1 (d, $^3J_{\text{PC}} = 11$ Hz, C-7), 133.2 (d, $^1J_{\text{PC}} = 57$ Hz, C-10), 133.5 (br. d, $^1J_{\text{PC}} = 57$ Hz, C-9), 133.7 (d, $^2J_{\text{PC}} = 11$ Hz, C-8), 135.1 (d, $^2J_{\text{PC}} = 12$ Hz, C-11), 143.6 (br. s, C-6) ppm; **$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (99.39 MHz, CDCl_3): δ = -3.2 (s, $\text{Si}_{\text{terminal}}$), -3.2 (s, $\text{Si}_{\text{terminal}}$), +1.1 (s, $\text{Si}_{\text{intern}}$) ppm; **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (202.53 MHz, CDCl_3): δ = 39.6 (d, $^2J_{\text{PP}} = 22$ Hz, $\text{P(Ph)C}_6\text{H}_4\text{-4-Si}$), 39.7 (d, $^2J_{\text{PP}} = 22$ Hz, $\text{P(Ph)C}_6\text{H}_4\text{-4-Si}$), 57.5 (d, $^2J_{\text{PP}} = 22$ Hz, PCy_2), 57.6 (d, $^2J_{\text{PP}} = 22$ Hz, PCy_2) ppm.

a), b), c), d) Signalisochronie.

7.11.1.5 Synthese des Carbosilan-*t*-Butylphosphan-PdCl₂-Komplexes 30e



Nach **AAV 9a** werden 387 mg (0.30 mmol) **28e** mit 172 mg (0.60 mmol) [(cod)PdCl₂] umgesetzt. Die Titelverbindung **30e** wird in Form eines tiefroten Feststoffs erhalten.

Ausbeute: 95 % (470 mg, 0.29 mmol) bezogen auf **28e**.

C₇₂H₁₀₀Fe₂P₄Si₃Pd₂Cl₄ (1640.06 g/mol): **EA** [%] ber.: C 52.73; H 6.15; gef.: C 52.78; H 6.20; **MP**: 177 - 182 (Zers.) °C; **IR** (NaCl): $\tilde{\nu}$ = 694 (s, $\gamma_{\text{Ph-Ring}}$), 733 (s, $\gamma_{\text{C(Ph)-H}}$, monosubstituiertes Benzol), 820 (s (br.), $\nu_{\text{Si-C}}$), 1250 (m, $\delta_{\text{Si-Me}}$), 1435/1456/1480 (m, $\nu_{\text{C=C}}$), 2911/2952 (s, $\nu_{\text{Csp}^3\text{-H}}$), 3057 (m, $\nu_{\text{Csp}^2\text{-H}}$) cm⁻¹; **¹H-NMR** (500.3 MHz, CDCl₃): δ = -0.11 (s, H-1), 0.22 (s, H-5), 0.52 (m, H-2), 0.78 (m, H-4), 1.33 (m, H-3), 1.58 (br. s, H-26/27), 1.66 (br. s, H-26/27), 3.90 (kB, H-15, H-16), 4.25 (kB, H-17/18/19/20), 4.47 (kB, H-17/18/19/20), 4.82 (kB, H-21, H-22), 7.38 (m, H-7, H-12 - H-13), 7.51 (m, H-7, H-12 - H-13), 7.96 (ddho, $^3J_{\text{PH}}$ = 11.6 Hz, H-8), 8.02 (m, H-11) ppm; **¹³C{¹H}-NMR** (125.81 MHz, CDCl₃): δ = -3.3 (br. s, C-1), -3.2 (s, C-5), -3.1 (s, C-5), 18.2 (s, C-3), 19.7 (s, C-2), 19.8 (br. s, C-4), 31.5 (br. s, ^{*}) C-26/27), 40.7 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 19 Hz, C-24/25), 40.8 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 19 Hz, C-24/25), 72.2 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 6 Hz, C-17/18/19/20), 72.3 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 6 Hz, C-17/18/19/20), 72.5 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 6 Hz, C-17/18/19/20), 72.5 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 6 Hz, C-17/18/19/20), 75.2 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 7 Hz, C-15/16), 75.3 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 7 Hz, C-15/16), 76.4 (dd, $^1J_{\text{PC}}$ = 51 Hz, $^3J_{\text{P'C}}$ = 4 Hz, C-14), 77.2 (d, [#]) $^2J_{\text{PC}}$ = 9 Hz, C-21, C-22), 83.9 (dd, $^1J_{\text{PC}}$ = 34 Hz, $^3J_{\text{P'C}}$ = 10 Hz, C-23), 127.7 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 11 Hz, C-12), 130.4 (br. s, C-13), 132.8 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 11 Hz, C-7), 133.2 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 57 Hz, C-10), 133.4 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 11 Hz, C-8), 133.5 (br. d, $^1J_{\text{PC}}$ = 57 Hz, C-9), 134.7 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 12 Hz, C-11), 143.6 (br. s, C-6) ppm; **²⁹Si{¹H}-NMR** (99.39 MHz, CDCl₃): δ = -3.3 (s, Si_{terminal}), -3.3 (s, Si_{terminal}), +1.0 (s, Si_{intern}) ppm; **³¹P{¹H}-NMR** (202.53 MHz, CDCl₃): δ = 38.7 (br. d, $^2J_{\text{PP}}$ = 22 Hz, P(Ph)C₆H₄-4-Si), 80.9 (d, $^2J_{\text{PP}}$ = 22 Hz, *Pt*-Bu₂), 81.0 (d, $^2J_{\text{PP}}$ = 22 Hz, *Pt*-Bu₂) ppm.

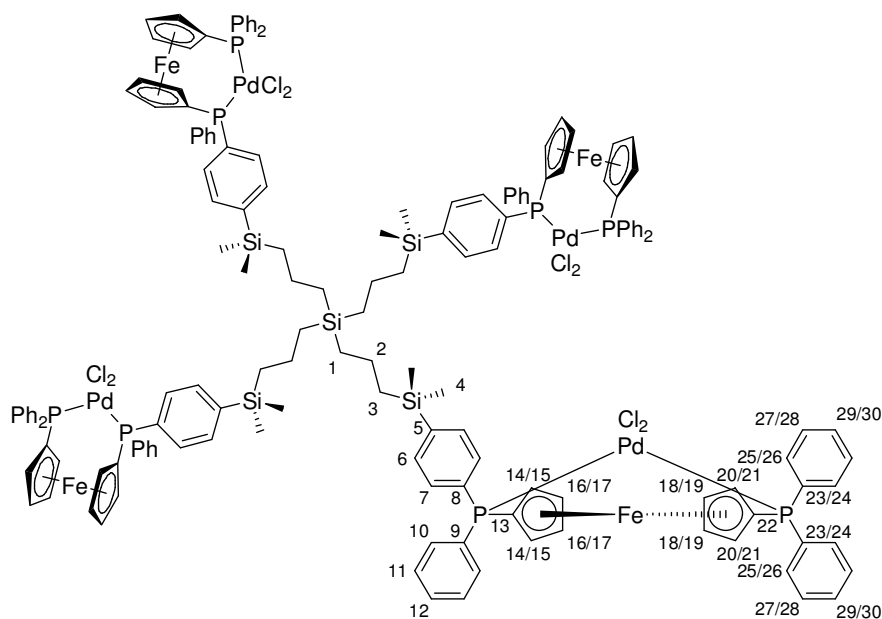
^{*}), [#]) Signalisochronie, teilweise vom CDCl₃-Signal verdeckt.

7.11.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der vierfach-substituierten Carbosilan-Ferrocenyldiphosphan-PdCl₂-Komplexe **31a-e** (AAV 9b)

1.0 Eq. der Carbosilan-Ferrocenyldiphosphane **29a-e** und 4.0 Eq. [(cod)PdCl₂] werden in Dichlormethan (100 mL/(mmol **29a-e**)) gelöst und eine Stunde bei 25 °C gerührt. Anschließend werden die klaren tiefroten Reaktionslösungen am Ölpumpenvakuum zur Trockene eingengt, die in ölig-viskoser Form zurückbleibenden Rohprodukte mit Diethylether (20 mL/(mmol

30a-e)) versetzt und die erhaltenen Suspensionen einige Minuten im Ultraschallbad behandelt. Man lässt die Feststoffe absetzen, entfernt die überstehenden Lösungen durch Dekantieren, trocknet am Ölpumpenvakuum und wiederholt den Waschvorgang weitere drei bis fünf Male. Abschließend trocknet man die cod-freien Produkte über Nacht am Ölpumpenvakuum und erhält die Titelverbindungen **31a-c** auf diesem Wege analysenrein als tiefrote bis rotbraune Feststoffe.

7.11.2.1 Synthese des Carbosilan-Phenylphosphan-PdCl₂-Komplexes **31a**



Nach **AAV 9b** werden 355 mg (0.13 mmol) **29a** mit 155 mg (0.54 mmol) [(cod)PdCl₂] umgesetzt. Die Titelverbindung **31a** wird in Form eines rotbraunen Feststoffs erhalten.

Ausbeute: 98 % (440 mg, 0.13 mmol) bezogen auf **29a**.

C₁₅₆H₁₅₆Fe₄P₈Si₅Pd₄Cl₈ (3351.81 g/mol): **EA** [%] ber.: C 55.90; H 4.69; gef.: C 55.43; H 4.71; **MP**: 222 - 225 (Zers.) °C; **IR** (NaCl): $\tilde{\nu}$ = 694 (s, $\gamma_{\text{Ph-Ring}}$), 736 (s, $\gamma_{\text{C(Ph)-H}}$, monosubstituiertes Benzol), 822 (s, $\nu_{\text{Si-C}}$), 832 (m, $\gamma_{\text{C(Ph)-H}}$, *p*-disubstituiertes Benzol), 1251 (m, $\delta_{\text{Si-Me}}$), 1435/1481 (m, $\nu_{\text{C=C}}$), 2913/2953 (m, $\nu_{\text{Csp}^3\text{-H}}$), 3054 (m, $\nu_{\text{Csp}^2\text{-H}}$) cm⁻¹; **¹H-NMR** (500.3 MHz, CDCl₃): δ = 0.23 (br. s, H-4), 0.59 (m, H-1), 0.82 (m, H-3), 1.37 (m, H-2), 4.02 (m, H-14/15/20/21), 4.11 (m, H-14/15/20/21), 4.24 (kB, H-14/15/20/21), 4.29 - 4.44 (kB, H-16 - H-19), 7.32 - 7.39 (kB, H-6, H-11, H-12, H-27 - H-30), 7.43 - 7.50 (kB, H-6, H-11, H-12, H-27 - H-30), 7.77 - 7.97 (kB, H-7, H-10, H-25, H-26) ppm; **¹³C{¹H}-NMR** (125.81 MHz, CDCl₃): δ = -2.7 (s, C-4), -2.7 (s, C-4), 17.7 (s, C-1), 18.8 (s, C-2), 20.5 (s, C-3), 73.9 - 74.4 (kB,

[illegible]

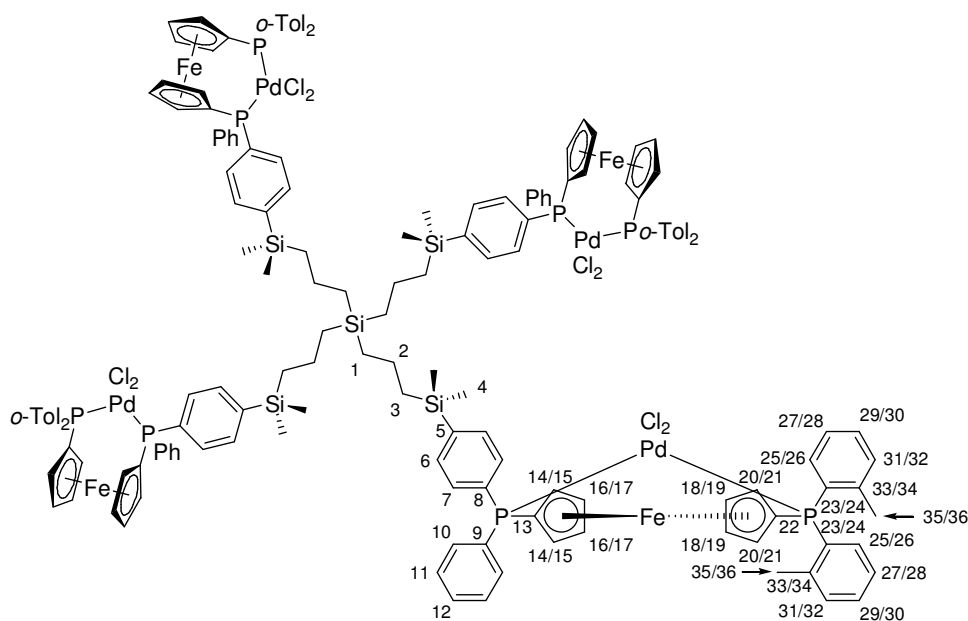
Ausbeute: 96 % (500 mg, 0.15 mmol) bezogen auf **29b**.

281

2.12 (br. s, H-31/32), 2.17 (br. s, H-31/32), 3.72 (m, H-14/15), 3.76 (m, H-14/15), 4.32 (kB, H-16/17/18/19), 4.44 (kB, H-16/17/18/19), 4.64 (m, H-20/21), 4.68 (m, H-20/21), 6.04 (kB, H-27, H-28), 6.87 (kB, H-25, H-26), 7.34 - 7.52 (kB, H-6, H-11, H-12), 7.88 (m, H-7), 7.95 (m, H-10) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.81 MHz, CDCl_3): δ = -3.0 (s, C-4), -2.9 (br. s, C-4), 13.8 (s, C-31/32), 13.9 (s, C-31/32), 17.4 (s, C-1), 18.6 (s, C-2), 20.2 (s, C-3), 73.2 (dd, $^1J_{\text{PC}}$ = 66 Hz, $^3J_{\text{PC}}$ = 6 Hz, C-22), 73.6 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 6 Hz, C-16/17/18/19), 73.7 (dd, $^1J_{\text{PC}}$ = 56 Hz, $^3J_{\text{PC}}$ = 7 Hz, C-13), 73.8 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 7 Hz, C-16/17/18/19), 74.2 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 9 Hz, C-16/17/18/19), 74.5 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 9 Hz, C-16/17/18/19), 75.4 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 10 Hz, C-14/15), 75.6 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 9 Hz, C-14/15), 76.8 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 13 Hz, C-20/21), 76.9 (d, *) C-20/21), 108.0 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 8 Hz, C-27/28), 108.1 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 8 Hz, C-27/28), 125.3 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 18 Hz, C-25/26), 125.4 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 18 Hz, C-25/26), 128.1 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 11 Hz, C-11), 131.2 (br. s, C-12), 133.1 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 11 Hz, C-6), 133.4 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 59 Hz, C-9), 133.8 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 11 Hz, C-7), 133.8 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 58 Hz, C-8), 134.9 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 11 Hz, C-9), 141.5 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 92 Hz, C-23/24), 141.7 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 92 Hz, C-23/24), 143.8 (br. s, C-5), 158.8 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 6 Hz, C-29/30), 158.9 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 6 Hz, C-29/30) ppm; $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (99.39 MHz, CDCl_3): δ = -3.3 (s, $\text{Si}_{\text{terminal}}$), -3.3 (s, $\text{Si}_{\text{terminal}}$), +0.7 (s, $\text{Si}_{\text{intern}}$) ppm; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.5 MHz, CDCl_3): δ = 32.7 (br. d, $^2J_{\text{PP}}$ = 13 Hz, $\text{P}(\text{Ph})\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-Si}$), -3.3 (br. d, $^2J_{\text{PP}}$ = 13 Hz, $\text{P}(\text{MeFur})_2$) ppm.

*) teilweise vom CDCl_3 -Signal verdeckt, J_{PC} nicht bestimmbar.

7.11.2.3 Synthese des Carbosilan-*o*-Tolylphosphan-PdCl₂-Komplexes 31c



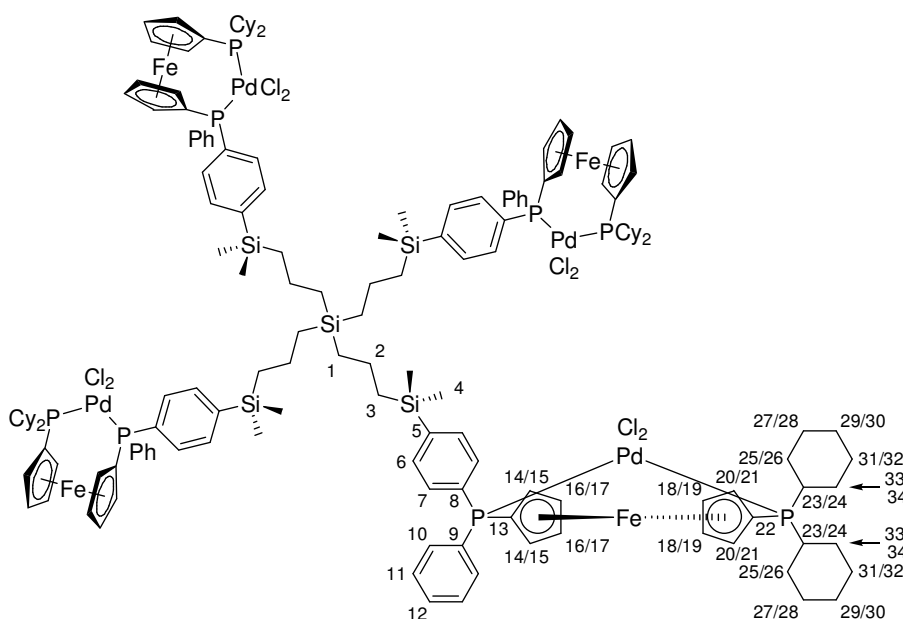
Nach **AAV 9b** werden 390 mg (0.14 mmol) **29c** mit 162 mg (0.57 mmol) [(cod)PdCl₂] umgesetzt. Die Titelverbindung **31c** wird in Form eines tiefroten Feststoffs erhalten.

Ausbeute: 98 % (480 mg, 0.14 mmol) bezogen auf **29c**.

C₁₆₄H₁₇₂Fe₄P₈Si₅Pd₄Cl₈ (3464.02 g/mol): **EA** [%] ber.: C 56.86; H 5.00; gef.: C 56.54; H 5.23; **MP**: 233 - 236 (Zers.) °C; **IR** (NaCl): $\tilde{\nu}$ = 698 (m, $\gamma_{\text{Ph-Ring}}$), 733 (s (br.), $\gamma_{\text{C(Ph)-H}}$, mono-substituiertes Benzol), 805/823 (m, $\nu_{\text{Si-C}}$), 834 (s, $\gamma_{\text{C(Ph)-H}}$, *p*-disubstituiertes Benzol), 1252 (s, $\delta_{\text{Si-Me}}$), 1437/1447/1474 (m, $\nu_{\text{C=C}}$), 2845/2914/2956 (m, $\nu_{\text{Csp}^3\text{-H}}$), 3060 (m, $\nu_{\text{Csp}^2\text{-H}}$) cm⁻¹; **¹H-NMR** (500.3 MHz, CDCl₃): δ = 0.23 (br. s, H-4), 0.60 (m, H-1), 0.83 (m, H-3), 1.39 (m, H-2), 1.95 (br. s, C-35, C-36), 3.50 (kB, H-14, H-15), 4.17 (kB, H-16, H-17), 4.57 (br. kB, H-18 - H-21), 7.10 - 7.59 (kB, H-6, H-7, H-10 - H-12, H-25 - H-32), 8.00 (br. kB, H-6, H-7, H-10 - H-12, H-25 - H-32) ppm; **¹³C{¹H}-NMR** (125.81 MHz, CDCl₃): δ = -3.0 (br. s, C-4), -2.9 (br. s, C-4), 17.3 (s, C-1), 18.5 (s, C-2), 20.1 (s, C-3), 23.4 (br. s, C-35, C-36) ppm; **²⁹Si{¹H}-NMR** (99.39 MHz, CDCl₃): δ = -3.3 (br. s, *Si*_{terminal}), +0.8 (br. s, *Si*_{intern}) ppm; **³¹P{¹H}-NMR** (202.53 MHz, CDCl₃): δ = 32.2 (br. s, *P*(Ph)C₆H₄-4-Si), 40.6 (br. d, ²*J*_{PP} = 23 Hz, *P**o*-Tol₂) ppm.

Anmerkung: Aufgrund extrem verbreiteter Signale (siehe hierzu **Abschnitt 5.3.2.2** und Lit. [36]) sind weder Ferrocenyl- noch Phenyl-Bereich des ¹³C{¹H}-NMR-Spektrums auswertbar.

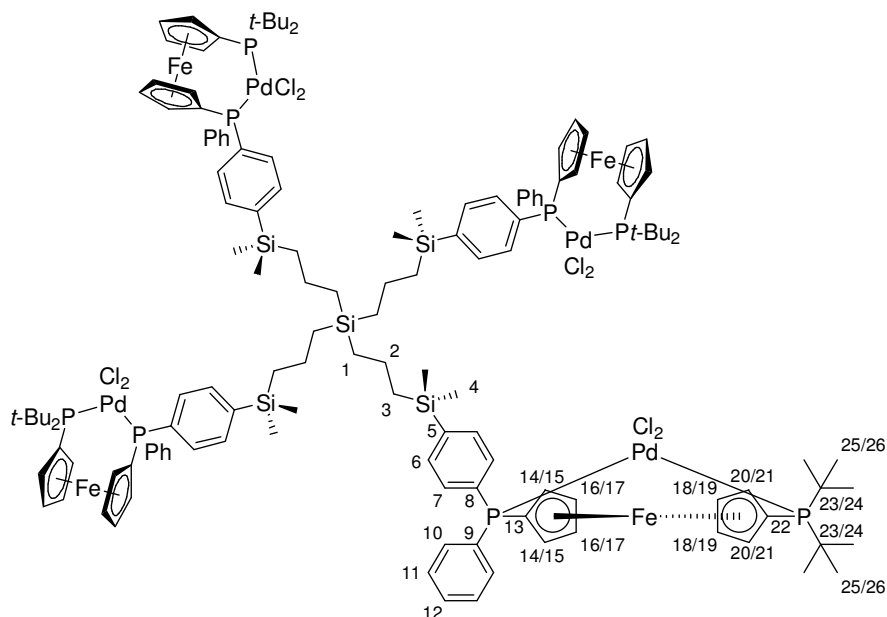
7.11.2.4 Synthese des Carbosilan-Cyclohexylphosphan-PdCl₂-Komplexes **31d**



Nach **AAV 9b** werden 435 mg (0.16 mmol) **29d** mit 185 mg (0.65 mmol) [(cod)PdCl₂] umgesetzt. Die Titelverbindung **31d** wird in Form eines tiefroten Feststoffs erhalten.

Ausbeute: 97 % (533 mg, 0.16 mmol) bezogen auf **29d**.

C₁₅₆H₂₀₄Fe₄P₈Si₅Pd₄Cl₈ (3400.19 g/mol): **EA** [%] ber.: C 55.10; H 6.05; gef.: C 54.73; H 6.13; **MP**: 235 - 240 (Zers.) °C; **IR** (NaCl): $\tilde{\nu}$ = 698 (m, $\gamma_{\text{Ph-Ring}}$), 748 (s, $\gamma_{\text{C(Ph)-H}}$, monosubstituiertes Benzol), 822 (m, $\nu_{\text{Si-C}}$), 834 (m, $\gamma_{\text{C(Ph)-H}}$, *p*-disubstituiertes Benzol), 1265 (m, $\delta_{\text{Si-Me}}$), 1436/1447 (m, $\nu_{\text{C=C}}$), 2852/2929 (s, $\nu_{\text{Csp}^3\text{-H}}$), 3049 (w, $\nu_{\text{Csp}^2\text{-H}}$) cm⁻¹; **¹H-NMR** (500.3 MHz, CDCl₃): δ = 0.19 (br. s, H-4), 0.55 (m, H-1), 0.79 (m, H-3), 1.06 - 1.43 (kB, H-2, H-25 - H-34), 1.59 - 2.03 (kB, H-25 - H-34), 2.44 (m, H-25 - H-34), 2.67 (kB, H-23, H-24), 4.02 (kB, H-14, H-15), 4.27 (kB, H-16 - H-19), 4.39 (kB, H-16 - H-19), 4.64 (kB, H-20, H-21), 7.30 - 7.55 (kB, H-6, H-11, H-12), 7.81 - 8.04 (kB, H-7, H-10) ppm; **¹³C{¹H}-NMR** (125.81 MHz, CDCl₃): δ = -2.9 (s, C-4), -2.9 (s, C-4), 17.4 (s, C-1), 18.6 (s, C-2), 20.2 (s, C-3), 25.9 (br. s, ^a C-29, C-30), 26.7 (d, ^b ³*J*_{PC} = 12 Hz, C-27/28, C-31/32), 27.1 (d, ^c ³*J*_{PC} = 13 Hz, C-27/28, C-31/32), 29.4 (d, ³*J*_{PC} = 7 Hz, C-25/26/33/34), 30.1 (s, C-25/26/33/34), 30.3 (s, C-25/26/33/34), 36.9 (br. d, ^d ¹*J*_{PC} = 29 Hz, C-23, C-24), 72.4 - 72.9 (kB, C-16 - C-19), 74.1 (d, ²*J*_{PC} = 8 Hz, C-14/15), 74.3 (br. d, ²*J*_{PC} = 6 Hz, C-14/15), 76.4 (d, ²*J*_{PC} = 9 Hz, C-20/21), 76.5 (d, ²*J*_{PC} = 9 Hz, C-20/21), 78.5 (dd, ¹*J*_{PC} = 43 Hz, ³*J*_{P'C} = 9 Hz, C-22), 79.0 (dd, ¹*J*_{PC} = 54 Hz, ³*J*_{P'C} = 6 Hz, C-13), 127.9 (d, ³*J*_{PC} = 11 Hz, C-11), 130.9 (br. s, C-12), 132.3 (d, ¹*J*_{PC} = 57 Hz, C-9), 132.9 (br. d, ¹*J*_{PC} = 57 Hz, C-8), 133.0 (d, ³*J*_{PC} = 11 Hz, C-6), 133.5 (d, ²*J*_{PC} = 11 Hz, C-7), 135.1 (d, ²*J*_{PC} = 11 Hz, C-10), 143.4 (s, C-5) ppm; **²⁹Si{¹H}-NMR** (99.39 MHz, CDCl₃): δ = -3.4 (s, *Si*_{terminal}), -3.4 (s, *Si*_{terminal}), +0.7 (s, *Si*_{intern}) ppm; **³¹P{¹H}-NMR** (202.53 MHz, CDCl₃): δ = 39.9 (d, ²*J*_{PP} = 22 Hz, *P*(Ph)C₆H₄-4-Si), 39.9 (d, ²*J*_{PP} = 22 Hz, *P*(Ph)C₆H₄-4-Si), 39.9 (d, ²*J*_{PP} = 22 Hz, *P*(Ph)C₆H₄-4-Si), 40.0 (d, ²*J*_{PP} = 22 Hz, *P*(Ph)C₆H₄-4-Si), 58.0 (d, ²*J*_{PP} = 22 Hz, PCy₂), 58.1 (d, ²*J*_{PP} = 22 Hz, PCy₂), 58.1 (d, ²*J*_{PP} = 22 Hz, PCy₂), 58.1 (d, ²*J*_{PP} = 22 Hz, PCy₂) ppm.

7.11.2.5 Synthese des Carbosilan-*t*-Butylphosphan-PdCl₂-Komplexes **31e**

Nach **AAV 9b** werden 400 mg (0.16 mmol) **29e** mit 184 mg (0.64 mmol) [(cod)PdCl₂] umgesetzt. Die Titelverbindung **31e** wird in Form eines rotbraunen Feststoffs erhalten.

Ausbeute: 95 % (490 mg, 0.15 mmol) bezogen auf **29e**.

C₁₄₀H₁₈₈Fe₄P₈Si₅Pd₄Cl₈ (3191.89 g/mol): **EA** [%] ber.: C 52.69; H 5.94; gef.: C 52.40; H 5.85; **MP**: 205 - 208 (Zers.) °C; **IR** (NaCl): $\tilde{\nu}$ = 698 (s, $\gamma_{\text{Ph-Ring}}$), 733 (s (br.), $\gamma_{\text{C(Ph)-H}}$, monosubstituiertes Benzol), 822 (s, $\nu_{\text{Si-C}}$), 832 (s, $\gamma_{\text{C(Ph)-H}}$, *p*-disubstituiertes Benzol), 1251 (m, $\delta_{\text{Si-Me}}$), 1436/1457/1480 (m, $\nu_{\text{C=C}}$), 2914/2962 (s, $\nu_{\text{Csp}^3\text{-H}}$), 3060 (m, $\nu_{\text{Csp}^2\text{-H}}$) cm⁻¹; **¹H-NMR** (500.3 MHz, CDCl₃): δ = 0.23 (br. s, H-4), 0.60 (m, H-1), 0.83 (m, H-3), 1.39 (m, H-2), 1.58 (br. s, H-25, H-26), 3.88 (kB, H-14, H-15), 4.23 (kB, H-16 - H-19), 4.46 (kB, H-16 - H-19), 4.80 (kB, H-20, H-21), 7.31 - 7.53 (kB, H-11, H-12), 7.88 - 8.08 (kB, H-7, H-10) ppm; **¹³C{¹H}-NMR** (125.81 MHz, CDCl₃): δ = -3.2 (br. s, C-4), 17.1 (s, C-1), 18.2 (s, C-2), 19.9 (s, C-3), 31.4 (br.s, C-25/26), 40.5 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 18 Hz, C-23/24), 40.7 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 18 Hz, C-23/24), 72.2 - 72.8 (kB, C-16 - C-19), 75.1 (br. m, C-14/15), 75.3 (br. m, C-14/15), 76.2 (dd, $^1J_{\text{PC}}$ = 52 Hz, $^3J_{\text{P'C}}$ = 3 Hz, C-13), 83.7 (dd, $^1J_{\text{PC}}$ = 35 Hz, $^3J_{\text{P'C}}$ = 10 Hz, C-22), 127.6 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 11 Hz, C-11), 130.3 (br. s, C-12), 132.7 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 11 Hz, C-6), 133.1 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 59 Hz, C-9), 133.2 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 11 Hz, C-7), 133.5 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 59 Hz, C-8), 134.6 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 11 Hz, C-10), 142.7 (s, C-5) ppm; **²⁹Si{¹H}-NMR** (99.39 MHz, CDCl₃): δ = -3.4 (br. s, $\text{Si}_{\text{terminal}}$), +0.8 (s, $\text{Si}_{\text{intern}}$) ppm; **³¹P{¹H}-NMR** (202.53 MHz, CDCl₃): δ = 38.6 (d, $^2J_{\text{PP}}$ =

22 Hz, $P(\text{Ph})\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-Si}$), 38.6 (d, $^2J_{PP} = 22$ Hz, $P(\text{Ph})\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-Si}$), 81.2 (br. d, $^2J_{PP} = 22$ Hz, $Pt\text{-Bu}_2$), 81.2 (br. d, $^2J_{PP} = 22$ Hz, $Pt\text{-Bu}_2$) ppm.

Anmerkung: Die Signale für die Kohlenstoffe C-20 und C-21 sind vom CDCl_3 -Signal verdeckt

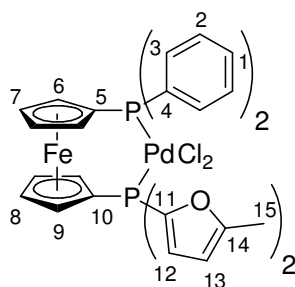
7.11.3 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der monomeren Ferrocenyl-diphosphan-PdCl₂-Komplexe **32b-e** (AAV **9c**)

1.0 Eq. der bromierten Diphosphane (**23**, **24**, **26**, **27**) werden in Tetrahydrofuran (10 mL/mmol) gelöst, auf -25 °C gekühlt und langsam mit 1.1 Eq. *n*-Butyllithium (2.5M in *n*-Hexan) versetzt. Man lässt 30 Minuten bei dieser Temperatur rühren, gibt langsam 1.0 mL Methanol zu, entfernt das Kältebad und lässt auf 25 °C erwärmen. Anschließend wird die Reaktionslösung am Ölpumpenvakuum eingengt, der Rückstand in Diethylether aufgenommen und die erhaltene Suspension durch eine 2 cm dicke Schicht Aluminiumoxid filtriert.

Man engt das Filtrat im Feinvakuum ein, versetzt mit Dichlormethan (10 mL/mmol) und gibt 1.0 Eq. $[(\text{cod})\text{PdCl}_2]$ in einer Portion zu. Es wird eine Stunde bei 25 °C gerührt, anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile am Feinvakuumvakuum entfernt und die in ölicher Form zurückbleibenden Rohprodukte **32b-e** mit Diethylether (5 mL/mmol) versetzt. Man behandelt die erhaltenen Suspensionen einige Minuten im Ultraschallbad, lässt die Feststoffe absetzen und entfernt die überstehenden Lösungen durch Dekantieren. Nach Trocknung am Ölpumpenvakuum wird der Waschvorgang weitere drei bis fünf Male durchgeführt.

Abschließend trocknet man die cod-freien Produkte über Nacht am Ölpumpenvakuum und erhält die Titelverbindungen **32b-e** auf diesem Wege analysenrein als feinpulverige Feststoffe.

7.11.3.1 Synthese von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{P}(\text{MeFur})_2)\text{PdCl}_2]$ (**32b**)



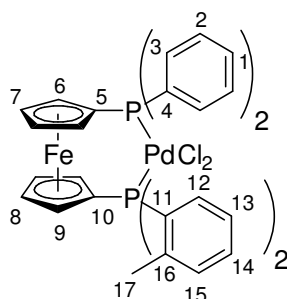
Nach **AAV 9c** werden 505 mg (0.79 mmol) **23** mit 0.35 mL (0.87 mmol) *n*-Butyllithium (2.5M in *n*-Hexan) lithiiert und die metallierte Spezies durch Zugabe von 1.0 mL Methanol protoniert. Das hierdurch zugängliche Ferrocenyl-Diphosphan wird anschließend mit 225 mg (0.79 mmol) [(cod)PdCl₂] in das gewünschte Produkt **32b** überführt. Nach Waschen mit Diethylether erhält man die Titelverbindung **32b** in Form eines orangen Pulvers.

Ausbeute: 93 % (540 mg, 0.73 mmol) bezogen auf **23**.

C₃₂H₂₈Cl₂FeO₂P₂Pd (739.68 g/mol): ³¹P{¹H}-NMR (101.25 MHz, CDCl₃): δ = 31.6 (d, ²J_{PP} = 13 Hz, PPh₂), -4.4 (d, ²J_{PP} = 13 Hz, P(MeFur)₂) ppm.

Die übrigen für **32b** erhaltenen analytischen Daten entsprechen den in der Literatur publizierten.^[16a]

7.11.3.2 Synthese von [(η⁵-C₅H₄PPh₂)Fe(η⁵-C₅H₄P(*o*-Tol)₂)PdCl₂] (**32c**)



Nach **AAV 9c** werden 440 mg (0.67 mmol) **24** mit 0.29 mL (0.73 mmol) *n*-Butyllithium (2.5M in *n*-Hexan) lithiiert und die metallierte Spezies durch Zugabe von 1.0 mL Methanol protoniert. Das hierdurch zugängliche Ferrocenyl-Diphosphan wird anschließend mit 190 mg (0.67 mmol) [(cod)PdCl₂] in das gewünschte Produkt **32c** überführt. Nach Waschen mit Diethylether erhält man die Titelverbindung **32c** in Form eines orangen Pulvers.

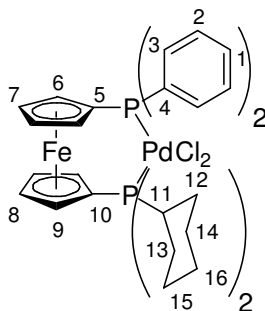
Ausbeute: 95 % (535 mg, 0.63 mmol) bezogen auf **24**.

C₃₆H₃₂Cl₂FeP₂Pd·CH₂Cl₂ (844.69 g/mol): **EA** [%] ber.: C 52.61; H 4.06; gef.: C 52.68; H 4.07; **MP**: 238 - 242 (Zers.) °C; **IR** (NaCl): $\tilde{\nu}$ = 696 (s, γ_{Ph-Ring}), 732 (s, γ_{C(Ph)-H}, monosubstituiertes Benzol), 1436/1480 (m, ν_{C=C}), 1588 (w, ν_{C=C}), 2922/2976 (s, ν_{Csp³-H}), 3053 (m, ν_{Csp²-H}) cm⁻¹; ¹H-NMR (500.3 MHz, CDCl₃): δ = 2.00 (br. s, H-17), 3.57 (br. m, H-6), 4.21 (br. m, H-7), 4.61 (br. kB, H-8, H-9), 5.29 (s, CH₂Cl₂), 6.65 - 7.58 (br. kB, H-1 - H-3, H-12 - H-15),

8.05 (br. kB, H-1 - H-3, H-12 - H-15) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.81 MHz, CDCl_3): δ = 23.7 (br. s, C-17), C-1 - C-4, C-11 - C-16: 125.8 (d, J_{PC} = 14 Hz), 128.4 (br. s), 130.6-132.9 (br. kB) ppm; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101.25 MHz, CDCl_3): δ = 31.0 (br. d, $^2J_{\text{PP}}$ = 26 Hz, PPh_2), 39.3 (br. d, $^2J_{\text{PP}}$ = 26 Hz, Po-Tol_2) ppm.

Anmerkung: Aufgrund extrem verbreiteter Signale (siehe hierzu **Abschnitt 5.3.2.2** und Lit. [36]) sind weder Ferrocenyl- noch Phenyl-Bereich des $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums auswertbar.

7.11.3.3 Synthese von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PCy}_2)\text{PdCl}_2]$ (**32d**)



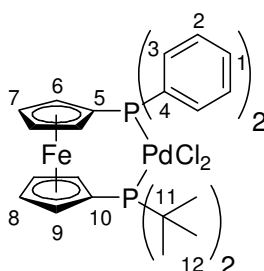
Nach **AAV 9c** werden 470 mg (0.73 mmol) **26** mit 0.32 mL (0.80 mmol) *n*-Butyllithium (2.5M in *n*-Hexan) lithiiert und die metallierte Spezies durch Zugabe von 1.0 mL Methanol protoniert. Das hierdurch zugängliche Ferrocenyl-Diphosphan wird anschließend mit 208 mg (0.73 mmol) $[(\text{cod})\text{PdCl}_2]$ in das gewünschte Produkt **32d** überführt. Nach Waschen mit Diethylether erhält man die Titelverbindung **32d** in Form eines hellroten Pulvers.

Ausbeute: 91 % (490 mg, 0.66 mmol) bezogen auf **26**.

$\text{C}_{34}\text{H}_{40}\text{Cl}_2\text{FeP}_2\text{Pd}$ (743.80 g/mol): **EA** [%] ber.: C 54.90; H 5.42; gef.: C 54.50; H 5.35; **MP:** 243 - 247 (Zers.) °C; **IR** (NaCl): $\tilde{\nu}$ = 694 (s, $\gamma_{\text{Ph-Ring}}$), 733 (s, $\gamma_{\text{C(Ph)-H}}$, monosubstituiertes Benzol), 1436/1446 (m, $\nu_{\text{C=C}}$), 2851/2930 (s, $\nu_{\text{Csp}^3\text{-H}}$), 3052 (w, $\nu_{\text{Csp}^2\text{-H}}$) cm^{-1} ; ^1H -NMR (500.3 MHz, CDCl_3): δ = 1.20 (m, H-16), 1.31 (kB, H-12/13, H-14/15), 1.37 (m, H-14/15), 1.69 (kB, H-14/15, H-16), 1.91 (kB, H-12/13, H-14/15), 1.98 (m, H-12/13), 2.47 (m, H-12/13), 2.71 (m, H-11), 4.07 (dvt, $^3J_{\text{PH}}$ = 1.9 Hz, $^{3/4}J_{\text{HH}}$ = 1.7 Hz, H-6), 4.32 (br. vt, $^{3/4}J_{\text{HH}}$ = 1.9 Hz, H-7), 4.42 (br. vt, $^{3/4}J_{\text{HH}}$ = 1.6 Hz, H-8), 4.69 (dvt, $^3J_{\text{PH}}$ = 1.8 Hz, $^{3/4}J_{\text{HH}}$ = 1.6 Hz, H-9), 7.39-7.47 (kB, H-1, H-2), 7.99 (m, H-3) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.81 MHz, CDCl_3): δ = 26.1 (s, C-16), 26.9 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 12 Hz, C-14/15), 27.2 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 14 Hz, C-14/15), 29.5 (s, C-12/13), 30.3 (br. s,

C-12/13), 37.0 (d, $^1J_{PC} = 29$ Hz, C-11), 72.3 (d, $^3J_{PC} = 6$ Hz, C-7), 72.5 (d, $^3J_{PC} = 6$ Hz, C-8), 74.3 (d, $^2J_{PC} = 8$ Hz, C-9), 76.6 (d, $^2J_{PC} = 9$ Hz, C-6), 79.1 (dd, $^1J_{PC} = 43$ Hz, $^3J_{PC} = 9$ Hz, C-5), 76.6 (dd, $^1J_{PC} = 43$ Hz, $^3J_{PC} = 9$ Hz, C-10), 128.1 (d, $^3J_{PC} = 11$ Hz, C-2), 131.0 (d, $^4J_{PC} = 3$ Hz, C-1), 132.6 (d, $^1J_{PC} = 58$ Hz, C-4), 135.0 (d, $^2J_{PC} = 12$ Hz, C-3) ppm; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101.25 MHz, CDCl_3): $\delta = 38.8$ (d, $^2J_{PP} = 22$ Hz, PPh_2), 56.6 (d, $^2J_{PP} = 22$ Hz, PCy_2) ppm.

7.11.3.4 Synthese von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{P}(t\text{-Bu})_2)\text{PdCl}_2]$ (**32e**)



Nach **AAV 9c** werden 435 mg (0.73 mmol) **27** mit 0.32 mL (0.81 mmol) *n*-Butyllithium (2.5M in *n*-Hexan) lithiiert und die metallierte Spezies durch Zugabe von 1.0 mL Methanol protoniert. Das hierdurch zugängliche Ferrocenyl-Diphosphan wird anschließend mit 210 mg (0.73 mmol) $[(\text{cod})\text{PdCl}_2]$ in das gewünschte Produkt **32e** überführt. Nach Waschen mit Diethylether erhält man die Titelverbindung **32e** in Form eines hellroten Pulvers.

Ausbeute: 88 % (445 mg, 0.65 mmol) bezogen auf **27**.

$\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{Cl}_2\text{FeP}_2\text{Pd}$ (691.73 g/mol): $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101.25 MHz, CDCl_3): $\delta = 37.5$ (d, $^2J_{PP} = 22$ Hz, PPh_2), 79.9 (d, $^2J_{PP} = 22$ Hz, $\text{P}t\text{-Bu}_2$) ppm.

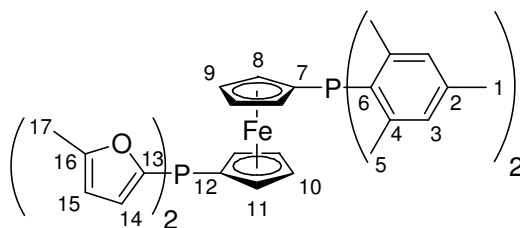
Die übrigen für **32e** erhaltenen analytischen Daten entsprechen den in der Literatur publizierten.^[66b]

7.12 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Mesityl-substituierten Ferrocenyl-Diphosphane **34a-d** (AAV 10)

1.00 Eq. 1-Brom-1'-di(2-mesityl)phosphanylferrocen (**1d**) wird in Tetrahydrofuran (5 mL/mmol) gelöst, auf -50 °C gekühlt und tropfenweise mit 0.95 Eq. *n*-Butyllithium (2.5M in *n*-Hexan) versetzt. Man lässt eine Stunde bei dieser Temperatur rühren und gibt dann, ebenfalls bei -50 °C, 1.00 Eq. des entsprechenden Chlorphosphans zu. Danach wird die Kühlung entfernt und auf 25 °C erwärmt. Man rührt noch eine Stunde bei Raumtemperatur, versetzt die Ansätze mit Aluminiumoxid (5 g/(mmol **1d**)) und entfernt alle flüchtigen Bestandteile am Ölpumpenvakuum.

Die auf ALOX absorbierten Rohprodukte werden säulenchromatographisch mit ALOX als stationäre Phase gereinigt. Als Laufmittel zur Abtrennung von unumgesetztem **1d** bzw. gebildetem $\text{FcP}(\text{Mes})_2$ wird *n*-Hexan:Diethylether = 10:1 verwendet, die gewünschten Diphosphane **34a-d** werden mit Diethylether eluiert. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum erhält man die Titelverbindungen **34a-d** analysenrein in Form gelber bis roter Feststoffe.

7.12.1 Synthese des Methylfuryl-substituierten Mesityl-Diphosphans **34a**



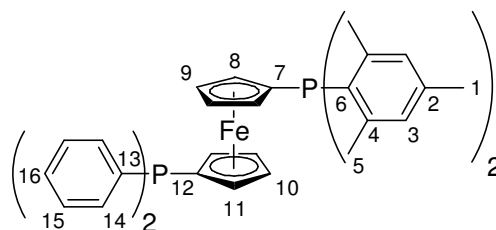
Nach **AAV 10** werden 1.10 g (2.06 mmol) **1d** mit 0.78 mL (1.96 mmol) *n*-Butyllithium (2.5M in *n*-Hexan) lithiiert und das metallierte Ferrocenylphosphan mit 471 mg (2.06 mmol) Chlordi(2-(5-methylfuryl))phosphan umgesetzt. Die Titelverbindung **34a** wird als dunkelgelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1.05 g (1.63 mmol) 83 % bezogen auf *n*-BuLi

$\text{C}_{38}\text{H}_{40}\text{FeO}_2\text{P}_2$ (646.52 g/mol): **EA** [%] ber.: C 70.59; H 6.24; gef.: C 70.51; H 6.36; **MP**: 123 °C; **IR** (NaCl): $\tilde{\nu}$ = 1019 (s, $\nu_{\text{C-O-C}}$), 1450 (m, $\nu_{\text{C=C}}$), 1595 (w, $\nu_{\text{C=C}}$), 2921/2963/2974 (m, $\nu_{\text{Csp}^3\text{-H}}$), 3106 (w, $\nu_{\text{Csp}^2\text{-H}}$) cm^{-1} ; **$^1\text{H-NMR}$** (500.3 MHz, CDCl_3): δ = 2.26 (s, H-5), 2.27 (s,

H-1), 2.35 (br. s, H-17), 4.20 (dvt, $^3J_{PH} = 1.9$ Hz, $^{3/4}J_{HH} = 1.9$ Hz, H-8), 4.22 (vt, $^{3/4}J_{HH} = 1.7$ Hz, H-9), 4.26 (br. vt, $^{3/4}J_{HH} = 1.8$ Hz, H-10), 4.39 (dvt, $^3J_{PH} = 1.8$ Hz, $^{3/4}J_{HH} = 2.0$ Hz, H-11), 5.98 (ddq, $^4J_{PH} = 1.4$ Hz, $^3J_{HH} = 3.1$ Hz, $^4J_{HH} = 1.0$ Hz, H-15), 6.55 (ddq, $^3J_{PH} = 1.9$ Hz, $^3J_{HH} = 3.1$ Hz, $^5J_{HH} = 0.4$ Hz, H-15), 6.81 (d, $^4J_{PH} = 2.6$ Hz, H-3) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.81 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.0$ (s, C-17), 20.9 (s, C-1), 23.2 (d, $^2J_{PC} = 15$ Hz, C-5), 71.8 (dd, $^3J_{PC} = 4$ (1) Hz, C-9), 72.3 (d, $^3J_{PC} = 5$ Hz, C-10), 74.4 (d, $^2J_{PC} = 18$ Hz, C-11), 75.4 (d, $^2J_{PC} = 17$ Hz, C-8), 76.4 (d, $^1J_{PC} = 7$ Hz, C-12), 79.9 (d, $^1J_{PC} = 12$ Hz, C-7), 106.9 (d, $^3J_{PC} = 6$ Hz, C-15), 120.9 (d, $^2J_{PC} = 22$ Hz, C-14), 130.0 (d, $^3J_{PC} = 3$ Hz, C-3), 132.0 (d, $^1J_{PC} = 20$ Hz, C-6), 137.5 (s, C-2), 142.4 (d, $^2J_{PC} = 15$ Hz, C-4), 150.5 (d, $^1J_{PC} = 4$ Hz, C-13), 156.5 (d, $^4J_{PC} = 2$ Hz, C-16) ppm; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.53 MHz, CDCl_3): $\delta = -34.6$ (s, PMes_2), -65.2 (s, $\text{P}(\text{MeFur})_2$) ppm.

7.12.2 Synthese Phenyl-substituierter Mesityl-Diphosphane 34b



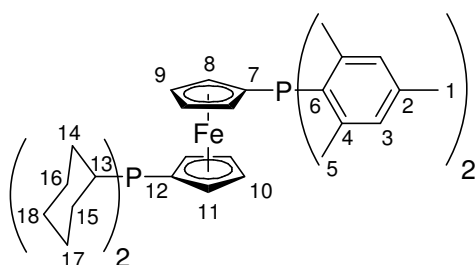
Nach **AAV 10** werden 0.97 g (1.82 mmol) **1d** mit 0.69 mL (1.73 mmol) *n*-Butyllithium (2.5M in *n*-Hexan) lithiiert und das metallierte Ferrocenylphosphan mit 402 mg (1.82 mmol) Chlor-diphenylphosphan umgesetzt. Die Titelverbindung **34b** wird als gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1.00 g (1.57 mmol) 91 % bezogen auf *n*-BuLi

$\text{C}_{40}\text{H}_{40}\text{FeP}_2$ (638.54 g/mol): **EA** [%] ber.: C 75.24; H 6.31; gef.: C 75.04; H 6.62; **MP**: 175 °C; **IR** (NaCl): $\tilde{\nu} = 697$ (s, $\gamma_{\text{Ph-Ring}}$), 735 (s, $\gamma_{\text{C(Ph)-H}}$, monosubstituiertes Benzol), 1586/1602 (m, $\nu_{\text{C=C}}$), 2855/2921 (m, $\nu_{\text{Csp}^3\text{-H}}$), 3018/3052 (w, $\nu_{\text{Csp}^2\text{-H}}$) cm^{-1} ; ^1H -NMR (500.3 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.23$ (s, H-5), 2.25 (s, H-1), 4.07 (dvt, $^3J_{PH} = 1.8$ Hz, $^{3/4}J_{HH} = 1.9$ Hz, H-11), 4.19 (dvt, $^3J_{PH} = 1.8$ Hz, $^{3/4}J_{HH} = 1.9$ Hz, H-8), 4.24 (vt, $^{3/4}J_{HH} = 1.8$ Hz, H-9), 4.33 (vt, $^{3/4}J_{HH} = 1.8$ Hz, H-10), 6.78 (d, $^4J_{PH} = 2.6$ Hz, H-3), 7.27 - 7.32 (kB, H-15, H-16), 7.35 (m, H-14) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.81 MHz, CDCl_3): $\delta = 20.9$ (s, C-1), 23.2 (d, $^3J_{PC} = 15$ Hz, C-5), 72.1 (dd, $^3J_{PC} = 4$ (2) Hz, C-9), 72.6 (br. d, $^3J_{PC} = 4$ Hz, C-10), 73.9 (d, $^2J_{PC} = 15$ Hz, C-11), 75.5 (d, $^2J_{PC} = 17$ Hz, C-8), 76.4 (d, $^1J_{PC} = 8$ Hz, C-12), 79.9 (d, $^1J_{PC} = 11$ Hz, C-7),

128.2 (d, $^3J_{PC} = 7$ Hz, C-15), 128.5 (s, C-16), 130.1 (d, $^3J_{PC} = 3$ Hz, C-3), 131.9 (d, $^1J_{PC} = 20$ Hz, C-6), 133.6 (d, $^2J_{PC} = 19$ Hz, C-14), 137.5 (s, C-2), 139.2 (d, $^1J_{PC} = 10$ Hz, C-13), 142.3 (d, $^2J_{PC} = 15$ Hz, C-4) ppm; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.53 MHz, CDCl_3): $\delta = -34.8$ (s, PMes_2), -16.9 (s, PPh_2) ppm.

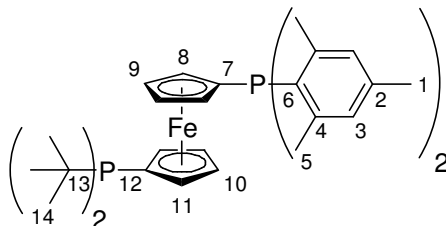
7.12.3 Synthese des Cyclohexyl-substituierten Mesityl-Diphosphans 34c



Nach **AAV 10** werden 1.30 g (2.44 mmol) **1d** mit 0.93 mL (2.32 mmol) *n*-Butyllithium (2.5M in *n*-Hexan) lithiiert und das metallierte Ferrocenylphosphan mit 568 mg (2.44 mmol) Chlordicyclohexylphosphan umgesetzt. Die Titelverbindung **34c** wird als oranger Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1.15 g (1.78 mmol) 77 % bezogen auf *n*-BuLi

$\text{C}_{40}\text{H}_{52}\text{FeP}_2$ (650.63 g/mol): **EA** [%] ber.: C 73.84; H 8.06; gef.: C 73.85; H 7.72; **MP**: 151 °C; **IR** (NaCl): 1447, 1602 (m, $\nu_{\text{C}=\text{C}}$), 2849/2923 (s, $\nu_{\text{Csp}^3\text{-H}}$) cm^{-1} ; ^1H -NMR (500.3 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.02$ (m, H-14/15), 1.17 (m, H-16/17), 1.22 (m, H-14/15), 1.24 (m, H-16/17), 1.65 (m, H-18), 1.69 (m, H-13), 1.70 (m, H-16/17), 1.74 (m, H-16/17), 1.76 (m, H-14/15), 1.84 (m, H-14/15), 2.23 (s, H-1), 2.25 (s, H-5), 4.06 (dvt, $^3J_{\text{PH}} = 1.6$ Hz, $^{3/4}J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz, H-11), 4.22 (vt, $^{3/4}J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, H-10), 4.24 (dvt, $^3J_{\text{PH}} = 1.8$ Hz, $^{3/4}J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, H-8), 4.36 (vt, $^{3/4}J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, H-9), 6.78 (d, $^4J_{\text{PH}} = 2.6$ Hz, H-3) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.81 MHz, CDCl_3): $\delta = 20.9$ (s, C-1), 23.2 (d, $^3J_{\text{PC}} = 15$ Hz, C-5), 26.6 (s, C-18), 27.4 (s, C-16/17), 27.5 (s, C-16/17), 30.5 (d, $^2J_{\text{PC}} = 13$ Hz, C-14/15), 30.7 (d, $^2J_{\text{PC}} = 11$ Hz, C-14/15), 33.7 (d, $^1J_{\text{PC}} = 12$ Hz, C-13), 71.2 (dd, $^3J_{\text{PC}} = 3$ (1) Hz, C-10), 72.3 (dd, $^3J_{\text{PC}} = 4$ (1) Hz, C-9), 72.4 (d, $^2J_{\text{PC}} = 11$ Hz, C-11), 75.5 (d, $^2J_{\text{PC}} = 17$ Hz, C-8), 77.5 (d, $^1J_{\text{PC}} = 16$ Hz, C-12), 79.4 (d, $^1J_{\text{PC}} = 11$ Hz, C-7), 130.1 (d, $^3J_{\text{PC}} = 3$ Hz, C-3), 132.1 (d, $^1J_{\text{PC}} = 20$ Hz, C-6), 137.6 (s, C-2), 142.4 (d, $^2J_{\text{PC}} = 15$ Hz, C-4) ppm; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.53 MHz, CDCl_3): $\delta = -34.7$ (s, PMes_2), -7.2 (s, PCy_2) ppm.

7.12.4 Synthese des *t*-Butyl-substituierten Mesityl-Diphosphans **34d**

Nach **AAV 10** werden 1.45 g (2.72 mmol) **1d** mit 1.03 mL (2.58 mmol) *n*-Butyllithium (2.5M in *n*-Hexan) lithiiert und das metallierte Ferrocenylphosphan mit 491 mg (2.72 mmol) Chlordi(*t*-butyl)phosphan umgesetzt. Die Titelverbindung **34d** wird als roter Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1.06 g (1.78 mmol) 69 % bezogen auf *n*-BuLi

C₃₆H₄₈FeP₂ (598.56 g/mol): **EA** [%] ber.: C 72.24; H 8.08; gef.: C 71.98; H 6.62; **MP**: 179 °C; **IR** (NaCl): $\tilde{\nu}$ = 1470/1602 (m, $\nu_{C=C}$), 2861/2943/2978 (s, ν_{Csp^3-H}), 3082 (w, ν_{Csp^2-H}) cm⁻¹; **¹H-NMR** (500.3 MHz, CDCl₃): δ = 1.10 (d, $^3J_{PH}$ = 11.3 Hz, H-14), 2.15 (s, H-1), 2.16 (s, H-1), 4.13 (dvt, $^3J_{PH}$ = 1.8 Hz, $^{3/4}J_{HH}$ = 1.8 Hz, H-11), 4.24 (dvt, $^3J_{PH}$ = 1.8 Hz, $^{3/4}J_{HH}$ = 1.8 Hz, H-8), 4.29 (vt, $^{3/4}J_{HH}$ = 1.8 Hz, H-10), 4.41 (vt, $^{3/4}J_{HH}$ = 1.8 Hz, H-9), 6.78 (d, $^4J_{PH}$ = 2.4 Hz, H-3) ppm; **¹³C{¹H}-NMR** (125.81 MHz, CDCl₃): δ = 20.9 (s, C-1), 23.3 (d, $^3J_{PC}$ = 15 Hz, C-5), 30.9 (d, $^2J_{PC}$ = 13 Hz, C-14), 32.7 (d, $^1J_{PC}$ = 20 Hz, C-13), 71.0 (dd, $^3J_{PC}$ = 4 (1) Hz, C-10), 72.5 (dd, $^3J_{PC}$ = 4 Hz, C-9), 74.2 (d, $^2J_{PC}$ = 13 Hz, C-11), 76.2 (d, $^2J_{PC}$ = 18 Hz, C-8), 79.0 (d, $^1J_{PC}$ = 28 Hz, C-12), 79.6 (d, $^1J_{PC}$ = 11 Hz, C-7), 130.1 (d, $^3J_{PC}$ = 3 Hz, C-3), 132.1 (d, $^1J_{PC}$ = 20 Hz, C-6), 137.6 (s, C-2), 142.4 (d, $^2J_{PC}$ = 15 Hz, C-4) ppm; **³¹P{¹H}-NMR** (202.53 MHz, CDCl₃): δ = -34.7 (s, PMes₂), 27.7 (s, *Pt*-Bu₂) ppm.

7.13 Durchführung der Katalyseexperimente

7.13.1 Ruthenium-vermittelte Oxopropylester-Synthese von Benzoesäure mit Propargylalkohol ((Prä)Katalysatoren **7a-c/8a-c/9a-c**)

366.4 mg (3.00 mmol, 1.00 Eq.) Benzoesäure, 115.7 mg (0.75 mmol, 0.25 Eq.) bzw. 231.3 mg (1.50 mmol, 0.50 Eq.) Acenaphthen als interner Standard und 30 μmol des monomeren (**9a-c**) bzw. 15 μmol des zweifach- (**7a-c**) bzw. 7.5 μmol des vierfach-substituierten (Prä)-Katalysators **8a-c** (jeweils 0.01 Eq./1.0 mol% bezogen auf die Ruthenium-Zentren) werden in ein Schlenkgefäß überführt, dieses drei Mal am Ölpumpenvakuum evakuiert und mit Argon befüllt. Anschließend gibt man 15 mL Chlorbenzol und 252.3 mg (4.50 mmol, 1.5 Eq.) Propargylalkohol im Inertgasgegenstrom zu, verschließt den Ansatz und rührt im auf 80 °C temperierten Ölbad.

Über einen Zeitraum von sieben bis zehn Stunden werden in Zeitabständen von jeweils 30 bis 90 Minuten Proben von ca. 0.5 mL der Probelösung entnommen, diese am Ölpumpenvakuum zur Trockene eingeeengt, in ca. 0.7 mL d^1 -Chloroform aufgenommen und zur Bestimmung des jeweils erreichten Stoffumsatzes ^1H -NMR-spektroskopisch vermessen.

Die Bestimmung der Produktivitäten (TONs) erfolgt analog, dabei werden 1527 mg (12.50 mmol, 1.00 Eq) Benzoesäure und 1051 mg (18.75 mmol, 1.5 Eq.) Propargylalkohol mit 3.125 μmol der vierfach-substituierten (Prä)Katalysatoren **8a-c** (jeweils 0.001 Eq./0.1 mol% bezogen auf die Ruthenium-Zentren) umgesetzt. Die Ansätze werden 24 Stunden bei 80 °C gerührt und der jeweilige Umsatz anschließend wie oben beschrieben bestimmt.

7.13.2 Palladium-vermittelte Heck-Kreuzkupplung von Iodbenzol mit *t*-Butylacrylat ((Prä)Katalysatoren **30a-e/31a-e/32a-e**)

15 μmol des monomeren (**32a-e**) bzw. 7.5 μmol des zweifach- (**30a-e**) bzw. 3.75 μmol des vierfach-substituierten (Prä)Katalysators **31a-e** (jeweils 0.005 Eq./0.5 mol% bezogen auf die Palladium-Zentren), 5.7 mg (30 μmol , 0.01 Eq.) Kupfer(I)iodid und 231.3 mg (1.50 mmol, 0.50 Eq.) Acenaphthen als interner Standard werden in ein Schlenkgefäß überführt, dieses drei Mal am Ölpumpenvakuum evakuiert und mit Argon befüllt. Anschließend gibt man die Lösungsmittel (10 mL Toluol und 5 mL Acetonitril), 612 mg (3.0 mmol, 1.0 Eq.) Iodbenzol,

423 mg (3.3 mmol, 1.1 Eq) *t*-Butylacrylat und 423 mg (3.3 mmol, 1.1 Eq) *i*-Pr₂NEt im Inertgasgegenstrom zu, verschließt den Ansatz und rührt im auf 80 °C temperierten Ölbad.

Über einen Zeitraum von sieben bis zehn Stunden werden in Zeitabständen von 30 bis 90 Minuten Proben von jeweils ca. 0.5 mL der Probelösung entnommen und diese am Ölpumpenvakuum zur Trockene eingeeengt. Der Rückstand wird in ein bis zwei mL Diethylether aufgenommen, die erhaltene Suspension auf eine mit Kieselgel befüllte Chromatographiersäule (Schichtdicke ca. drei bis fünf cm) aufgebracht und durch Zugabe von Diethylether eluiert. Das Eluat wird im Feinvakuum zur Trockene eingeeengt, der Rückstand in ca. 0.7 mL d¹-Chloroform aufgenommen und zur Bestimmung des jeweils erreichten Stoffumsatzes ¹H-NMR-spektroskopisch vermessen.

Die ohne den Zusatz von Kupfer(I)iodid durchgeführten Katalyseuntersuchungen erfolgen vollständig analog. Zur Aufarbeitung der entnommenen Proben werden diese am Ölpumpenvakuum zur Trockene eingeeengt, der Rückstand in ca. 1.0 mL Tetrachlorkohlenstoff aufgenommen, erforderlichenfalls durch Behandeln mit Ultraschall homogenisiert und die erhaltene Suspension durch eine ca. ein bis zwei cm dicke Schicht Glaswolle filtriert. 0.3 bis 0.5 mL des Filtrats werden dann in ein NMR-Röhrchen gefüllt, mit 0.3 bis 0.4 mL d¹-Chloroform verdünnt und die Probe zur Bestimmung des jeweiligen Umsatzwerts ¹H-NMR-spektroskopisch vermessen.

7.13.3 Palladium-vermittelte Heck-Kreuzkupplung von Halogenaromaten mit Butylacrylaten ((Prä)Katalysatoren 34a-d)

3.4 mg (15 µmol, 0.005 Eq.) Palladium(II)acetat und 15 µmol (0.005 Eq.) des Diphosphans **34a-d** (jeweils 0.5 mol% bezogen auf die Stoffmenge des Halogenaromaten) werden in ein Schlenkgefäß überführt, dieses drei Mal am Ölpumpenvakuum evakuiert und mit Argon befüllt. Dann gibt man fünf mL Acetonitril oder N,N-Dimethylformamid zu, verschließt den Ansatz und erwärmt drei bis fünf Minuten auf 70 bis 80 °C. Anschließend lässt man auf 25 °C abkühlen und gibt 3.0 mmol (1.0 Eq.) des Halogenaromaten, 423 mg (3.3 mmol, 1.1 Eq) *t*-Butylacrylat, 423 mg (3.3 mmol, 1.1 Eq) *i*-Pr₂NEt, 231.3 mg (1.50 mmol, 0.50 Eq.) Acenaphthen als interner Standard und 10 mL Toluol im Inertgasgegenstrom zu, verschließt den Ansatz und rührt im auf 80 (Iodbenzol) bzw. 100 °C (Bromaromaten, **34d**) temperierten Ölbad.

Über einen Zeitraum von sieben bis zehn Stunden werden in Zeitabständen von 30 bis 90 Minuten Proben von jeweils ca. 0.5 mL der Probelösung entnommen und diese am Ölpumpenvakuum zur Trockene eingeeengt. Der Rückstand wird in ca. 1.0 mL Tetrachlorkohlenstoff aufgenommen, erforderlichenfalls durch Behandeln mit Ultraschall homogenisiert und die erhaltene Suspension durch eine ca. ein bis zwei cm dicke Schicht Glaswolle filtriert. 0.3 bis 0.5 mL des Filtrats werden dann in ein NMR-Röhrchen gefüllt, mit 0.3 bis 0.4 mL d^1 -Chloroform verdünnt und die Probe zur Bestimmung des jeweiligen Umsatzwerts ^1H -NMR-spektroskopisch vermessen.

Werden Katalyseuntersuchungen bei einer Reaktionstemperatur von 140 °C durchgeführt, so wird als Lösungsmittel statt DMF/Toluol nur DMF verwendet, *t*- wird durch *n*-Butylacrylat substituiert. Alle weiteren Parameter entsprechen den oben beschriebenen.

7.14 Kristallographische Daten

Verbindung	12
Empirische Summenformel	$C_{34}H_{27}BrFeP_2$
Molekulare Masse	633.27
Messtemperatur / K	293(2)
Wellenlänge / Å	0.71073
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $P2_1/c$
a, b, c / Å	8.9616(6), 18.1532(11), 8.7776(5)
β / °	100.143(6)
Volumen / Å ³	1405.64(15)
Z, berechnete Dichte / g·cm ⁻³	2, 1.496
Absorptionskoeffizient / mm ⁻¹	2.094
F(000)	644
Kristallabmessungen / mm ³	0.20 · 0.15 · 0.15
θ -Bereich / °	3.20 bis 26.24
Index-Bereich	$-11 \leq h \leq 11, -22 \leq k \leq 22, -10 \leq l \leq 10$
Reflexe gemessen / unabhängig	13961 / 2805 [$R_{int} = 0.0676$]
Vollständigkeit (bis $\theta = 26.24^\circ$) / %	99.1
Absorptionskorrektur	semi-empirisch
minimale und maximale Transmission	1.00000 und 0.69450
Daten / Einschränkungen / Parameter	2805 / 0 / 178
Gütefaktor S	1.031
R-Werte [$I > 2 \cdot \sigma(I)$]	$R_1 = 0.0688, wR_2 = 0.2101$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0900, wR_2 = 0.2230$

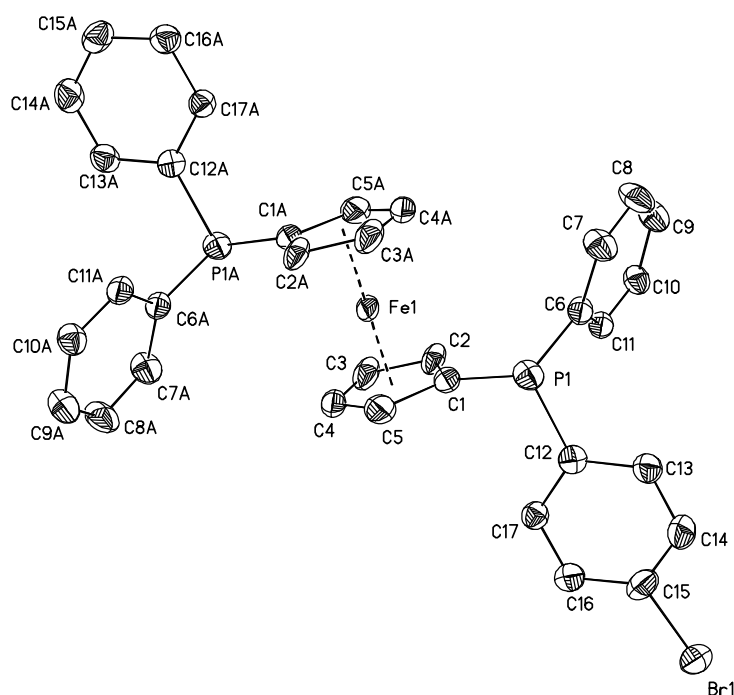


Abb. 7.1: Festkörperstrukturen (ORTEP-Darstellung) des Moleküls **12**. Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Thermische Ellipsoide mit 30 % Wahrscheinlichkeit.

Verbindung	15
Empirische Summenformel	$C_{35}H_{28}FeOP_2$
Molekulare Masse	582.39
Messtemperatur / K	100
Wellenlänge / Å	1.54184
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $P2_1/a$
a, b, c / Å	8.7930(3), 18.1734(7), 8.8378(4)
β / °	100.377(4)
Volumen / Å ³	1389.17(10)
Z, berechnete Dichte / g·cm ⁻³	4, 1.392
Absorptionskoeffizient / mm ⁻¹	5.648
F(000)	604
Kristallabmessungen / mm ³	0.2 · 0.1 · 0.1
θ -Bereich / °	4.87 bis 60.65
Index-Bereich	$-9 \leq h \leq 9, -20 \leq k \leq 20, -9 \leq l \leq 9$
Reflexe gemessen / unabhängig	9036 / 2071 [$R_{int} = 0.0341$]
Vollständigkeit (bis $\theta = 60.65^\circ$) / %	99.0
Absorptionskorrektur	semi-empirisch
minimale und maximale Transmission	1.00000 und 0.39717
Daten / Einschränkungen / Parameter	2071 / 0 / 187
Gütefaktor S	1.058
R-Werte [$I > 2 \cdot \sigma(I)$]	$R_1 = 0.0413, wR_2 = 0.1058$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0482, wR_2 = 0.1103$

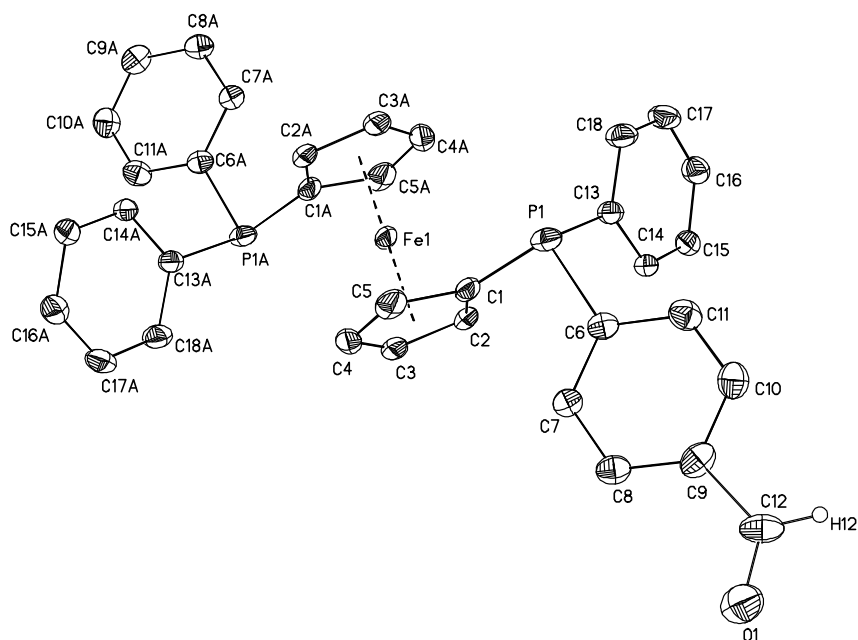


Abb. 7.2: Festkörperstrukturen (ORTEP-Darstellung) des Moleküls **15**. Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Thermische Ellipsoide mit 30 % Wahrscheinlichkeit.

Verbindung	20
Empirische Summenformel	$C_{34}H_{29}FeNP_2$
Molekulare Masse	569.39
Messtemperatur / K	293(2)
Wellenlänge / Å	0.71073
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $P2_1/a$
a, b, c / Å	8.6673(13), 18.178(2), 8.9546(13)
β / °	102.969(13)
Volumen / Å ³	1374.8(3)
Z, berechnete Dichte / g·cm ⁻³	4, 1.383
Absorptionskoeffizient / mm ⁻¹	0.690
F(000)	598
Kristallabmessungen / mm ³	0.5 · 0.3 · 0.1
θ -Bereich / °	4.83 - 25.00
Index-Bereich	$-10 \leq h \leq 10, -21 \leq k \leq 21, -10 \leq l \leq 10$
Reflexe gemessen / unabhängig	8113 / 2314 [$R_{int} = 0.0128$]
Vollständigkeit (bis $\theta = 25.00^\circ$) / %	95.8
Absorptionskorrektur	semi-empirisch
minimale und maximale Transmission	1.03530 und 0.95646
Daten / Einschränkungen / Parameter	2314 / 5 / 186
Gütefaktor S	1.114
R-Werte [$I > 2 \cdot \sigma(I)$]	$R_1 = 0.0444, wR_2 = 0.1256$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0530, wR_2 = 0.1323$

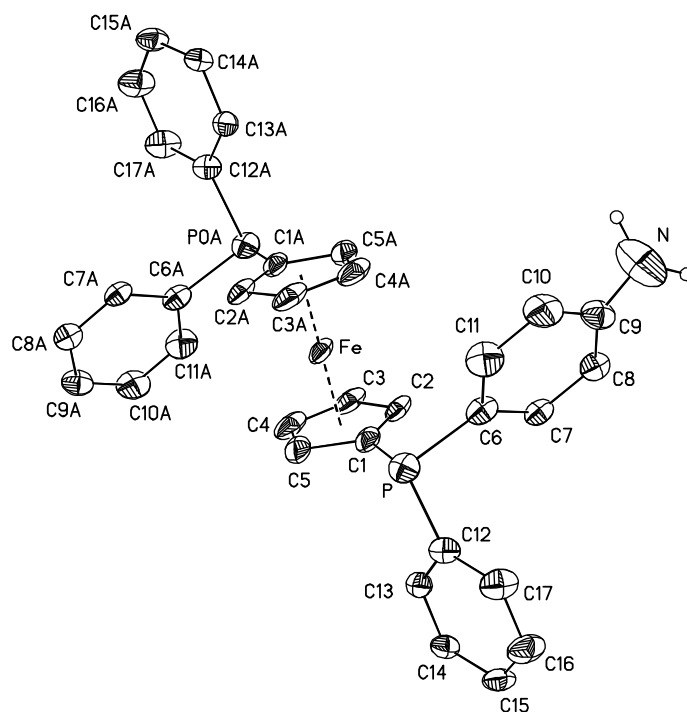


Abb. 7.3: Festkörperstrukturen (ORTEP-Darstellung) des Moleküls **20**. Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Thermische Ellipsoide mit 30 % Wahrscheinlichkeit.

Verbindung	21
Empirische Summenformel	$C_{40}H_{31}BrFeP_2$
Molekulare Masse	709.37
Messtemperatur / K	100
Wellenlänge / Å	1.54184
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $P2_1/c$
a, b, c / Å	19.9510(8), 18.0648(10), 8.7452(4)
β / °	89.938(4)
Volumen / Å ³	3151.9(3)
Z, berechnete Dichte / g·cm ⁻³	4, 1.495
Absorptionskoeffizient / mm ⁻¹	6.495
F(000)	1448
Kristallabmessungen / mm ³	0.20 · 0.10 · 0.05
θ -Bereich / °	3.30 - 62.82
Index-Bereich	-20 ≤ h ≤ 22, -20 ≤ k ≤ 19, -8 ≤ l ≤ 9
Reflexe gemessen / unabhängig	14161 / 4898 [$R_{int} = 0.0825$]
Vollständigkeit (bis $\theta = 62.82^\circ$) / %	96.8
Absorptionskorrektur	analytisch
minimale und maximale Transmission	0.780 bis 0.496
Daten / Einschränkungen / Parameter	4898 / 69 / 307
Gütefaktor S	0.903
R-Werte [$I > 2 \cdot \sigma(I)$]	$R_1 = 0.0516$, $wR_2 = 0.1234$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0901$, $wR_2 = 0.1584$

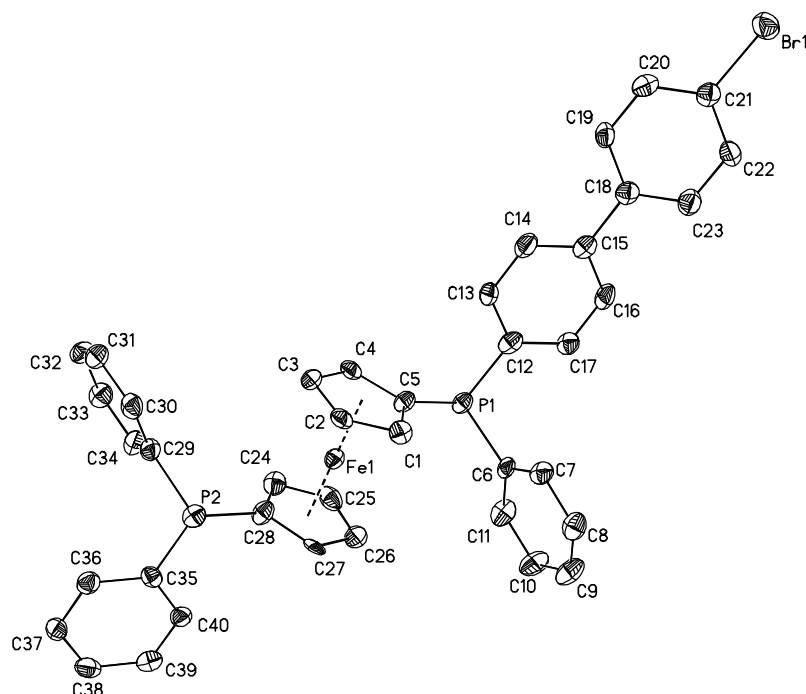


Abb. 7.4: Festkörperstrukturen (ORTEP-Darstellung) des Moleküls **21**. Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Thermische Ellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit.

Verbindung	34d
Empirische Summenformel	$C_{34}H_{27}BrFeP_2$
Molekulare Masse	598.56
Messtemperatur / K	100
Wellenlänge / Å	0.71073
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $P2_1/c$
a, b, c / Å	12.6323(2), 21.5525(2), 12.7358(2)
β / °	116.133(2)
Volumen / Å ³	3112.96(8)
Z, berechnete Dichte / g·cm ⁻³	4, 1.277
Absorptionskoeffizient / mm ⁻¹	0.611
F(000)	1280
Kristallabmessungen / mm ³	0.4 · 0.3 · 0.2
θ -Bereich / °	3.18 - 26.08
Index-Bereich	-15 ≤ h ≤ 15, -26 ≤ k ≤ 26, -15 ≤ l ≤ 15
Reflexe gemessen / unabhängig	30750 / 6153 [$R_{int} = 0.0273$]
Vollständigkeit (bis $\theta = 26.08^\circ$) / %	99.6
Absorptionskorrektur	semi-empirisch
minimale und maximale Transmission	1.00000 und 0.93955
Daten / Einschränkungen / Parameter	6153 / 0 / 352
Gütefaktor S	1.064
R-Werte [$I > 2 \cdot \sigma(I)$]	$R_1 = 0.0422$, $wR_2 = 0.1126$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0581$, $wR_2 = 0.1263$

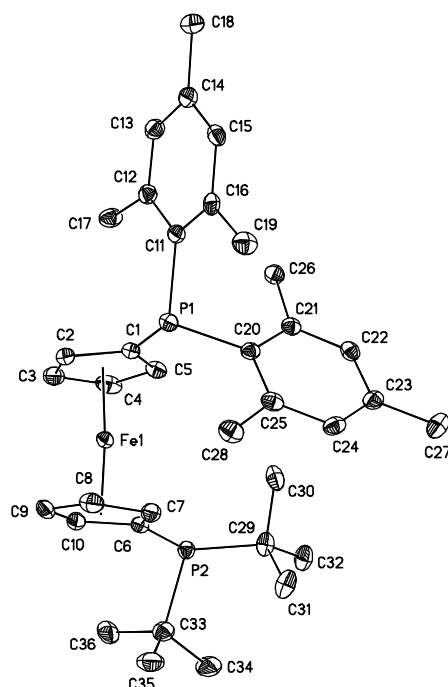


Abb. 7.5: Festkörperstrukturen (ORTEP-Darstellung) des Moleküls **34d**. Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Thermische Ellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit.

8. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese und Charakterisierung mono- und bidentater Ferrocenylphosphane, welche als Liganden für homogenkatalytische Anwendungen eingesetzt werden. Der zentrale Schwerpunkt lag dabei auf Studien zur Immobilisierung der katalytisch aktiven Spezies.

Die hierbei erhaltenen Ergebnisse sind in den Kapiteln 2 bis 6 aufgeführt:

Kapitel 2: Carbosilan-immobilisierte monodentate Ferrocenylphosphane

Kapitel 3: (*p*-Cymen)Ruthenium-Phosphan-Komplexe für die β -Oxopropylester-Synthese

Kapitel 4: Funktionalisierte Ferrocenyl-Diphosphane

Kapitel 5: Synthese, Charakterisierung und Anwendung von Carbosilan-Ferrocenyl-Diphosphanen in der Heck-Reaktion

Kapitel 6: Mesitylphosphan-substituierte Ferrocene als Liganden für die Heck-Reaktion

Zu Kapitel 2

Es konnte gezeigt werden, dass es sich bei den 1-Brom-1'-phosphanylferrocenen **1a-c** um metallorganische Verbindungen handelt, welche sich in hohem Maße zur Anbindung an Carbosilan-basierende Trägermoleküle eignen.

Darstellen lassen sich derartige Moleküle ausgehend von 1,1'-Dibromferrocen in guten bis sehr guten Ausbeuten, die Einführung von Phosphanyleinheiten unterschiedlicher räumlicher und/oder elektronischer Natur ist problemlos möglich (**Abb. 8.1**).

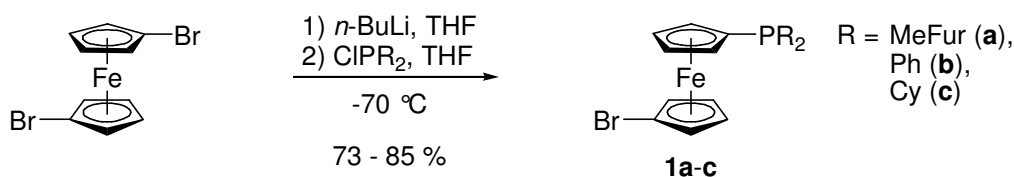


Abb. 8.1: Darstellung der 1-Brom-1'-phosphanylferrocene **1a-c**.

Die Umsetzung der 1-Brom-1'-phosphanylferrocene **1a-c** zu den zwei- (Abb. 8.2) und vierfach-substituierten Carbosilan-Ferrocenylphosphanen (Abb. 8.3) erfolgte durch Halogen-Metall-Austausch und anschließender Reaktion mit den korrespondierenden Chlorsilanen.

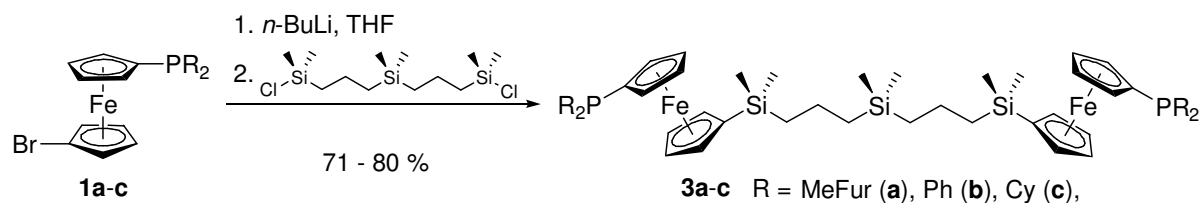


Abb. 8.2: Darstellung der zweifach-substituierten Moleküle **3a-c**.

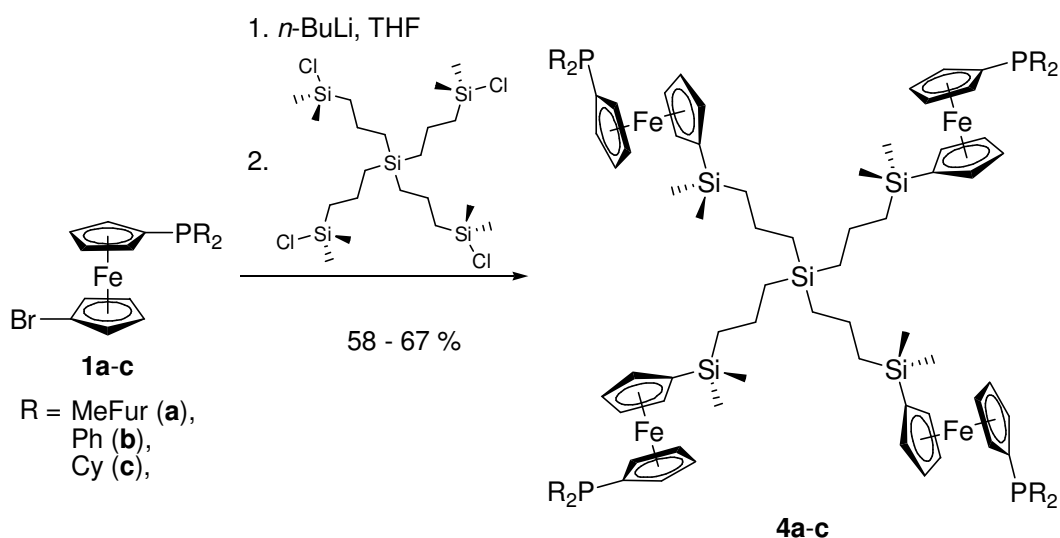


Abb. 8.3: Darstellung der vierfach-substituierten Moleküle **4a-c**.

Die auf das jeweilige Silan bezogenen Ausbeuten bewegten sich bei den Carbosilan-Ferrocenylphosphanen **3a-c** zwischen 71 und 80 %, **4a-c** konnten in Ausbeuten zwischen 58 und 67 % zugänglich gemacht werden.

Die Identität der Moleküle **3a-c/4a-c** konnte IR- und NMR-spektroskopisch sowie elementaranalytisch nachgewiesen werden, hierzu wurden u. a. auch die entsprechenden sulfidierten Phosphanderivate **5a-c/6a-c** herangezogen.

Zu Kapitel 3

Die Carbosilan-Ferrocenylphosphate **3a-c/4a-c** konnten durch Umsetzung mit [(*p*-Cymen)-RuCl₂]₂ in die Ruthenium-Komplexe **7a-c/8a-c** überführt werden (Abb. 8.4 und 8.5).

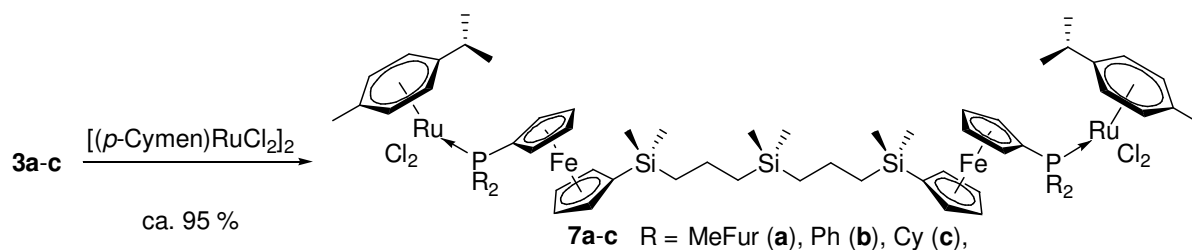


Abb. 8.4: Darstellung der (*p*-Cymen)RuCl₂-Phosphan-Komplexe **7a-c**.

Die erzielten Ausbeuten waren in allen Fällen nahezu quantitativ ($\geq 95\%$).

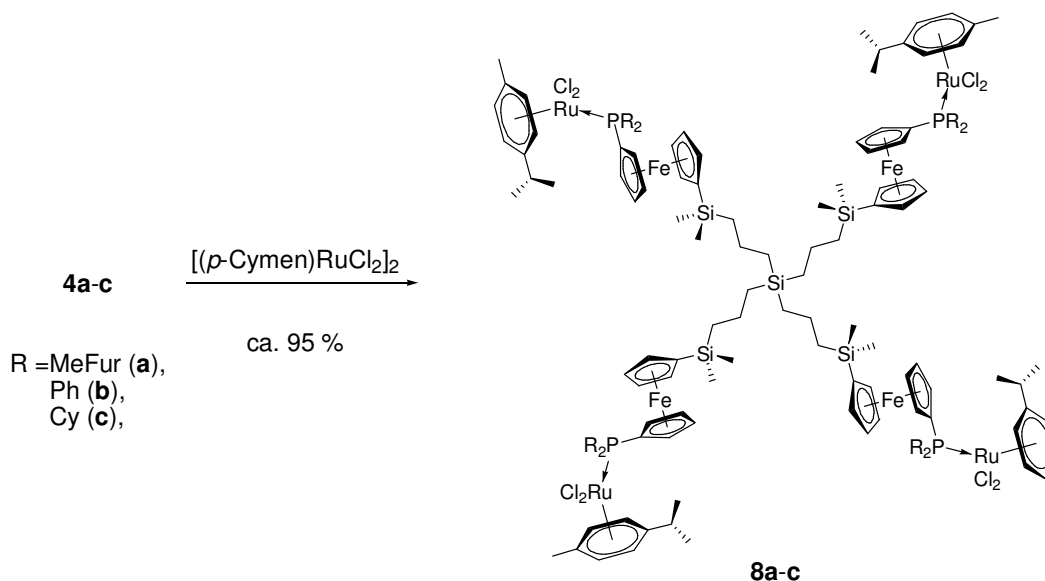


Abb. 8.5: Darstellung der (*p*-Cymen)RuCl₂-Phosphan-Komplexe **8a-c**.

Nachdem Identität und Reinheit der (*p*-Cymen)RuCl₂-Phosphan-Komplexe **7a-c/8a-c** eindeutig festgestellt wurde, wurden diese als (Prä)Katalysatoren für die Ruthenium-vermittelte β -Oxopropylester-Synthese am Beispiel der Umsetzung von Benzoesäure mit Propargylalkohol zu 2-Oxopropylbenzoat eingesetzt (**Abb. 8.6**).

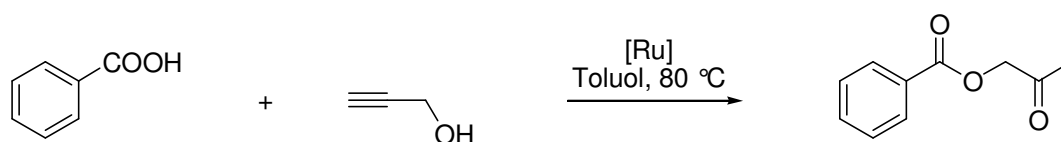


Abb. 8.6: Modellreaktion zur β -Oxopropylester-Synthese.

Zu Vergleichszwecken wurden hierzu auch die auf monosubstituierten Ferrocenylphosphanen basierenden (*p*-Cymen)RuCl₂-Komplexe **9a-c** herangezogen., die Basizität der zugrunde liegenden Phosphane wurde nach der Selenid-Methode evaluiert.^[34,35]

Im Rahmen der durchgeführten Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass es sich bei der β -Oxopropylester-Synthese um eine katalytische Umsetzung handelt, welche eine Immobilisierung der aktiven Spezies nur dann toleriert, wenn der (Prä)Katalysator vollständig im Reaktionsmedium löslich ist. Zudem war ersichtlich, dass für die betrachtete Umsetzung bevorzugt wenig basische, schwach σ -donierende Phosphanliganden eingesetzt werden sollten, da diese die katalytische Reaktion beschleunigen.

Zu Kapitel 4

In Anlehnung an die monodentaten 1-Brom-1'-phosphanylferrocene **1a-d** konnte eine neue Klasse funktionalisierbarer dppf-basierender Ferrocenyl-Diphosphane des Typs **12** erschlossen werden (dppf: 1,1'-Bis(diphenylphosphanyl)ferrocen) (**Abb. 8.7**).

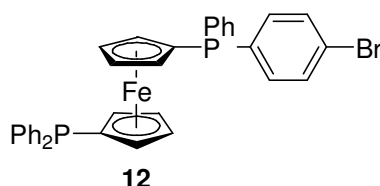


Abb. 8.7: Das Brom-substituierte dppf **12**.

Die Vielfältigkeit möglicher Modifizierungen ließ sich anhand der Synthese zahlreicher Derivate unzweifelhaft unter Beweis stellen (**Abb. 8.8**).

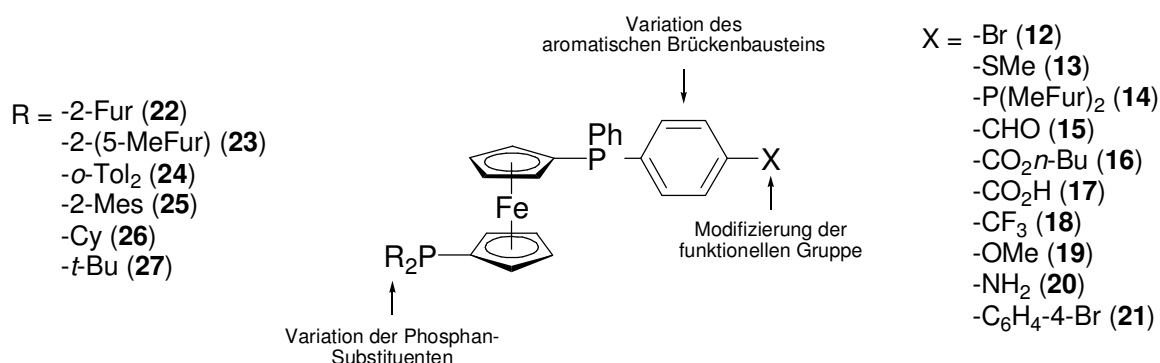


Abb. 8.8: Durchgeführte Modifizierungen an Diphosphanen des Typs **12**.

So wurden neben Modifizierungen der funktionellen Gruppe X (**13** - **20**) auch die aromatische Brücke zwischen X und Phosphoratom (**21**) sowie die 1'-Phosphangruppe variiert (**22** - **27**). Identität und Reinheit aller Verbindungen konnten stets eindeutig nachgewiesen werden.

Zu Kapitel 5

Am Beispiel von fünf Vertretern Brom-substituierter Ferrocenyl-Diphosphane (**12**, **23**, **24**, **26**, **27**) ließ sich demonstrieren, dass diese in Analogie zu den 1-Brom-1'-phosphanylferrocenen **1a-c** ebenfalls an zwei- (**28a-c**) und vierfach-verzweigte Carbosilan-Grundgerüste (**29a-c**) angebunden werden können (siehe hierzu exemplarisch **Abb. 8.9**).

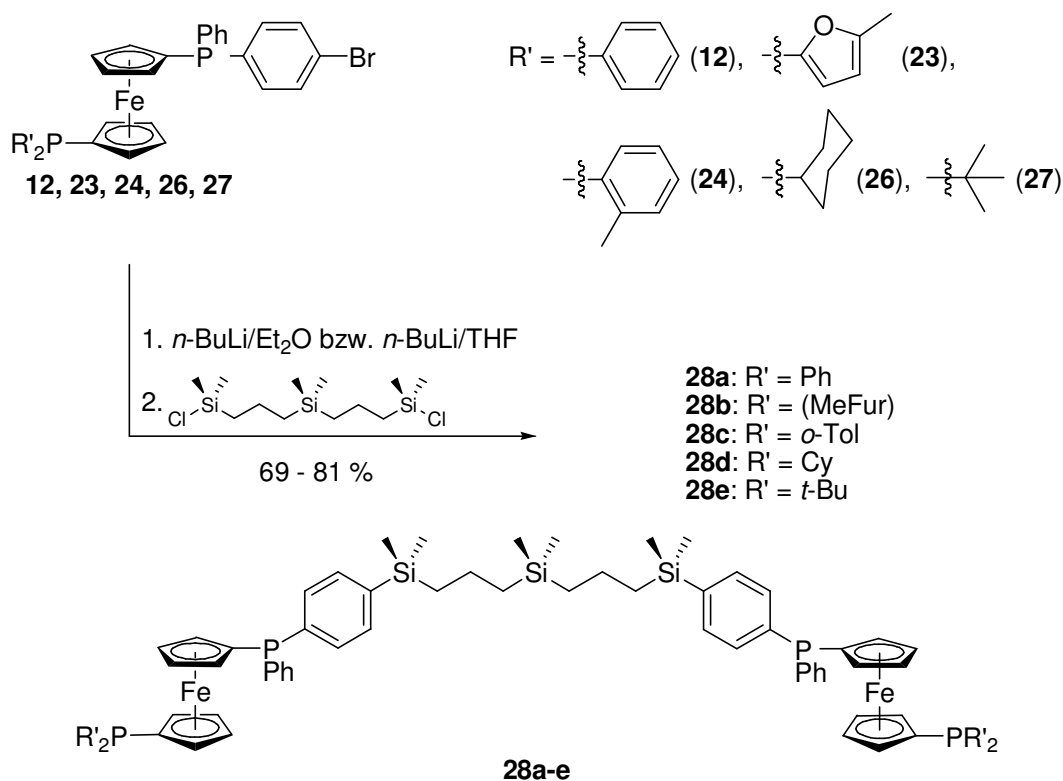


Abb. 8.9: Darstellung der zweifach-substituierten Ferrocenyldiphosphane **28a-e**.

Die dadurch zugänglichen Carbosilan-Ferrocenyldiphosphane **28a-e/29a-e** wurden in auf die Chlorsilane bezogenen Ausbeuten zwischen 55 und 81 % erhalten. Nachdem Identität und Reinheit IR- und NMR-spektroskopisch sowie elementaranalytisch belegt werden konnten, wurden **28a-e/29a-e** durch Umsetzung mit $[(\text{cod})\text{PdCl}_2]$ in die entsprechenden Palladium-Komplexe **30a-e/31a-e** überführt (exemplarisch in **Abb. 8.10** gezeigt).

Auf diesem Wege konnten die entsprechenden zwei- und vierfach-substituierten Carbosilan-Ferrocenyldiphosphan- PdCl_2 -Komplexe **30a-e/31a-e** in analysenreiner Form und annähernd quantitativer Ausbeute $\geq 95\%$ (jeweils bezogen auf **28a-e/29a-e**) zugänglich gemacht werden. Zu Vergleichszwecken wurden auch hier die jeweils entsprechenden monomeren (Silan-freien) Übergangsmetall-Komplexe (**32a-e**) dargestellt.

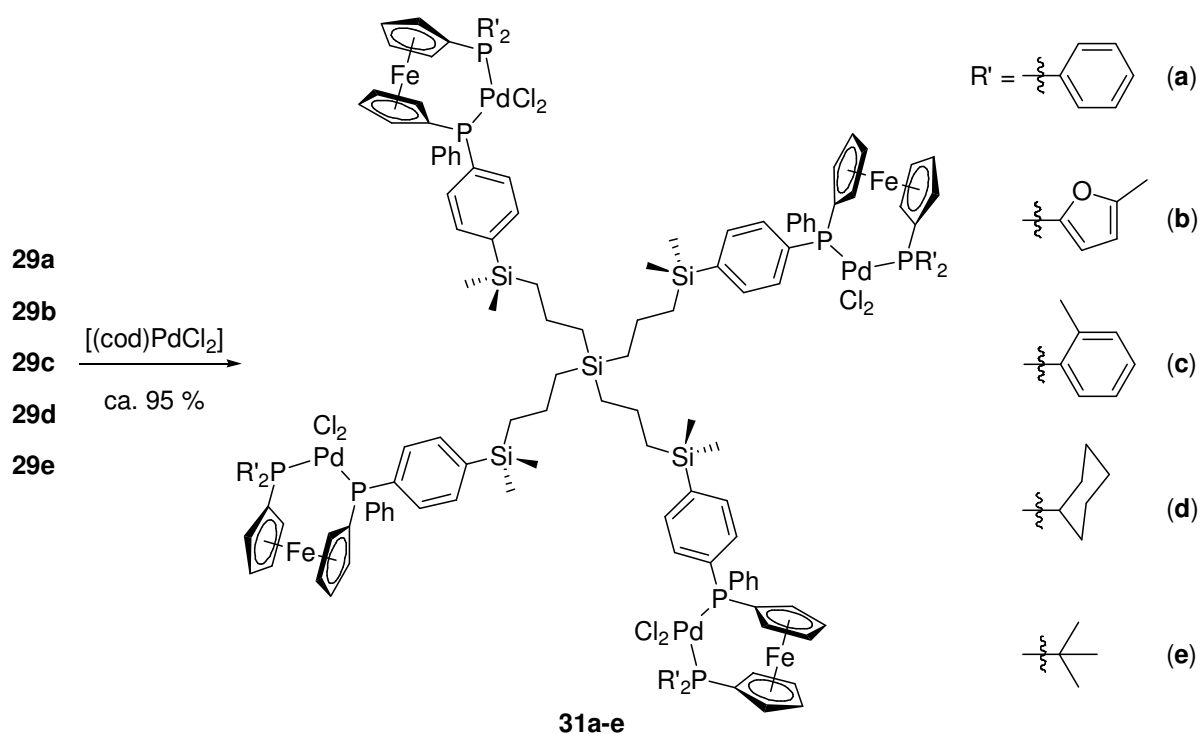


Abb. 8.10: Darstellung der Ferrocenyldiphosphane-PdCl₂-Komplexe **31a-e**.

Die Diphosphan-PdCl₂-Komplexe **30a-e/31a-e/32a-e** wurden als (Prä)Katalysatoren für die Palladium-katalysierte Heck-Reaktion am Beispiel der Umsetzung von Iodbenzol mit *t*-Butylacrylat zum *E*-Zimtsäure(*t*-butyl)ester eingesetzt (**Abb. 8.11**).

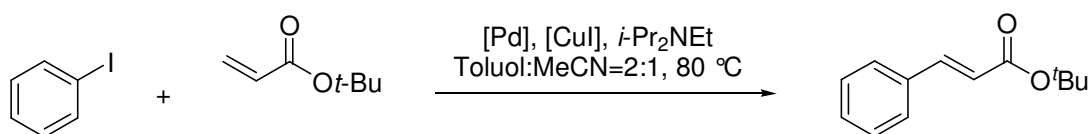


Abb. 8.11: Modellreaktion zur Heck-Kreuzkupplung, [Pd] = **30a-e/31a-e/32a-e**.

Wie im Fall der β -Oxopropylester-Synthese (**Kapitel 3**) zielten auch hier die Untersuchungen darauf ab, sowohl den Effekt der Immobilisierung der aktiven Spezies als auch den Einfluss der variierten 1'-Phosphangruppen PR₂ auf die katalytische Umsetzung zu evaluieren. Dabei konnte gezeigt werden, dass sich die Heck-Reaktion als vergleichsweise tolerant gegenüber einer Immobilisierung erweist, die mit den monomeren Komplexen **32a-e** erreichten Aktivitäten lagen stets nur geringfügig über denen im Fall der zwei- (**30a-e**) bzw. vierfach-substituierten Verbindungen **31a-e**. Im Vergleich hierzu übte die Variation der 1'-Phosphangruppe einen relativ großen Einfluss aus.

Dies ist beispielsweise anhand der Zeit-Umsatz-Kurven von **30a-e** ersichtlich (**Abb. 8.12**).

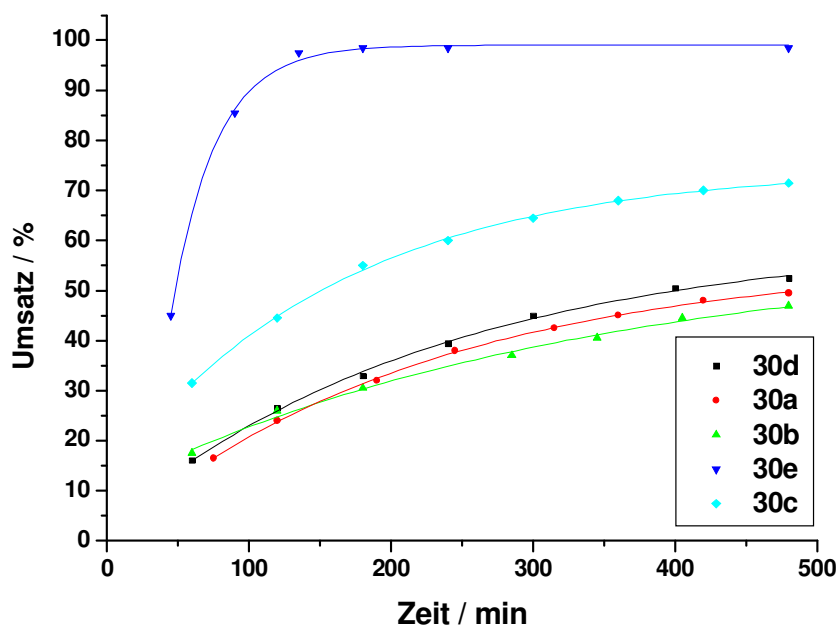


Abb. 8.12: Zeit-Umsatz-Kurven von **30a-e** ohne den Zusatz von [CuI] (jew. 0.5 mol% [Pd]).

So werden mit den *t*-Butylphosphan-basierenden PdCl₂-Komplexen **30e/31e/32e** und ohne den Zusatz von Kupfer(I)iodid die mit Abstand besten Ergebnisse erhalten, im günstigsten Fall (**32e**) wurden mit 0.5 mol% [Pd] bei 80 °C bereits nach zwei Stunden quantitativer Umsatz erreicht.

Zu Kapitel 6

Die Mesityl-substituierten Ferrocenyldiphosphane **34a-d** (Abb. 8.13) wurden dargestellt, vollständig charakterisiert und auf ihre Eignung als Liganden in der Palladium-vermittelten Heck-Kreuzkupplungsreaktion von Iodbenzol und unterschiedlich substituierten Brombenzolen mit *t*-Butylacrylat zu den entsprechenden *E*-konfigurierten Zimtsäureestern hin untersucht.

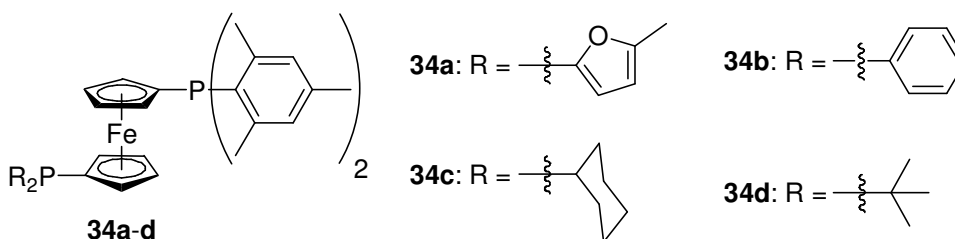


Abb. 8.13: Die Mesityl-substituierten Ferrocenyl-Diphosphane **34a-d**.

Dabei erwies sich auch hier das *t*-Butylderivat (**34d**) in Kombination mit [Pd(OAc)₂] als das mit Abstand produktivste und aktivste (Prä)Katalysatorsystem. So gelang es bei 100 °C mit

0.5 mol% [**34d**/Pd(OAc)₂] unter anderem, die aktivierten Bromaromaten *p*-Bromacetophenon und *p*-Nitrobrombenzol innerhalb von 20 bzw. 40 Minuten vollständig umzusetzen, Brombenzol wurde innerhalb einer Stunde quantitativ umgesetzt.

Selbst die desaktivierten Bromaromaten *p*-Bromanisol und *o*-Bromtoluol konnten mit [**34d**/Pd(OAc)₂] unter ansonsten identischen Bedingungen schnell und erfolgreich zur Reaktion gebracht werden (**Abb. 8.14**).

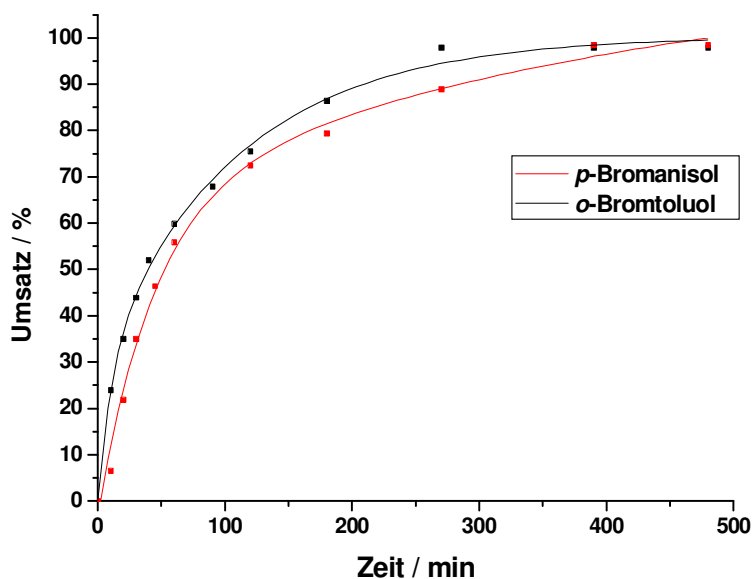


Abb. 8.14: Zeit-Umsatz-Kurven der Heck-Vinylierung von *p*-Bromanisol und *o*-Bromtoluol mit *t*-Butylacrylat (jeweils 0.5 mol% [**34d**/Pd(OAc)₂], 100 °C).

Insgesamt wurden mit [**34d**/Pd(OAc)₂] Ergebnisse erreicht, die denen, welche beispielsweise Herrmann *et al.* mit dem in **Abb. 8.15** gezeigten carbozyklischen Carben-Palladium-Komplex erhalten hatten, nicht nachstehen bzw. über diesen liegen.^[127]

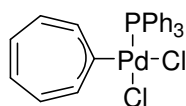


Abb. 8.15: Carbozyklischer Carben-Palladium-Komplex nach Herrmann *et al.*^[127]

Alle aufgeführten, neu dargestellten Verbindungen wurden elementaranalytisch, ¹H-, ¹³C{¹H}-, ²⁹Si{¹H}- und ³¹P{¹H}-NMR- sowie FT-IR-spektroskopisch vollständig charakterisiert. In einigen Fällen konnten zudem Kristalle erhalten werden, die den Anforderungen einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse genügten.

9. Literaturverzeichnis

- [1] Siehe hierzu beispielsweise: a) J. Hagen, *Technische Katalyse – Eine Einführung*, VCH, Weinheim **1996**. b) D. Steinborn, *Grundlagen der metallorganischen Komplexkatalyse*, Teubner, Wiesbaden **2007**. c) G. Emig, *Chemie in unserer Zeit* **1987**, 21, 128. d) M. Beller, C. Bolm, *Transition Metals for Organic Synthesis 2nd Edition*, Wiley-VCH, Weinheim **2004**. e) M. Beller, *Chemie Ingenieur Technik* **2006**, 78, 1061.
- [2] a) P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 3926. b) R. Sheldon, *Chem. Commun.* **2001**, 2399.
- [3] W. Leitner, *Nature* **2003**, 423, 930.
- [4] Siehe hierzu beispielsweise: a) H-U. Blaser, A. Indolese, A. Schnyder, H. Steiner, M. Studer, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2001**, 173 (1-2), 356. b) D. E. Bergbreiter, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 3345. c) K. Kaneda, K. Ebitani, T. Mizugaki, K. Mori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2006**, 79, 981. d) J. W. J. Knapen, A. W. van der Made, J. C. de Wilde, P. W. N. M. van Leeuwen, P. Wijkens, D. M. Grove, G. van Koten, *Nature* **1994**, 372, 659.
- [5] a) B. Cornils, W. A. Herrmann, *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, VCH, Weinheim **1996**. b) F. Diederich, P. J. Stang, *Metal-catalyzed-Cross-coupling-Reactions 2nd Edition*, Wiley-VCH, Weinheim **2004**.
- [6] a) P. H. Toy, K. D. Janda, *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33, 546. b) D. Mery, D. Astruc, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, 250, 1965. c) J. N. H. Reek, D. de Groot, G. E. Oosterom, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, *C. R. Chimie* **2003**, 6, 1061. d) M. R. an der Heiden, H. Plenio, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 1789.
- [7] a) E. G. Kuntz, Patent, FR 2.314.910, Rhone-Poulenc Ind., 1975. b) C. Larpent, H. Patin, N. Thilmont, J. F. Valdor, *Synth. Commun.* **1991**, 21, 495. b) W. A. Herrmann, J. Kulpe, W. Konkol, H. W. Bach, W. Gick, E. Wiebus, T. Müller, H. Bahrmann, Patent, DE-B 3.822.036, Ruhrchemie AG, **1988**. c) W. A. Herrmann, C. W. Kohlpaintner, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1588. d) B. Cornils, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1709.
- [8] Siehe hierzu unter anderem: a) Y. M. A. Yamada, K. Takeda, H. Takahashi, S. Ikegami, *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 7733. b) C-A. Lin, F-T. Luo, *Tetrahedron Lett.* **2003**, 44, 7565. c) F-T. Luo, C. Xue, S-L. Ko, Y-D. Shao, C-J. Wu, Y-M. Kuo, *Tetrahedron* **2005**, 61, 6040. d) A. Datta, H. Plenio, *Chem. Commun.* **2003**, 1504. e) A. Datta, K. Ebert, H. Plenio, *Organometallics* **2003**, 22, 4685. f) B. Atrash, J. Reader, M. Bradley, *Tetrahedron Lett.* **2003**, 44, 4779. g) P. Lan, D. Berta, J. A. Porco, M. S. South, J. J. Parlow, *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 9678. h) C-W. Tsang, B. Baharloo, M. Y. Riendl, D. P. Gates, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 5682. i) K. Glegola, E. Framery, K. M. Pietrusiewicz, D. Sinou, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, 348, 1728. j) Y. Uozumi, Patent JP 2003261584, **2003**. k) F. Koc, F. Michalek, L. Rumi, W. Bannwarth, R. Haag, *Synthesis* **2005**, 3362.
- [9] C. Köllner, B. Pugin, A. Togni, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 10274.
- [10] B. Lühmann, Dissertation, TU Chemnitz, **2002**.
- [11] a) J. Kühnert, laufende Dissertation, TU Chemnitz. b) S. Dietrich, laufende Dissertation, TU Chemnitz. c) A. Nicolai, Dissertation, TU Chemnitz, **2009**. d) J. Kühnert, A. Nicolai, M. Lamac, J. Demel, H. Lang, P. Stepnicka, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2008**, 285, 41.
- [12] P. Wijkens, J. T. B. H. Jastrzebski, P. A. van der Schaaf, R. Kolly, A. Hafner, G. van Koten, *Org. Lett.* **2000**, 2, 1621.
- [13] D. Guillaneux, H. B. Kagan, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 2502.

- [14] T-Y. Dong, L-L. Lai, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 509, 131.
- [15] N. G. Anderson, B. A. Keay, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 997.
- [16] a) A. Fihri, J-C. Hierso, A. Vion, D. H. Nguyen, M. Urrutigo, P. Kalck, R. Amardeil, P. Meunier, *Adv. Synth. Catal.* **2005**, 347, 1198. b) T-J. Kim, Y-H. Kim, H-S. Kim, S-C. Shim, Y-W. Kwak, J-S. Cha, H-S. Lee, J-K. Uhm, S-I. Byun, *Bull. Korean Chem. Soc.* **1992**, 13, 588.
- [17] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 6. Auflage **2002**: a) 182f.; b) 71ff.
- [18] a) M. D. Gordon, L. D. Quin, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 15. b) M. D. Gordon, L. D. Quin, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 41, 1690.
- [19] A. L. Smith, *Spectrochim. Acta* **1960**, 16, 87.
- [20] R. A. Zingaro, *Inorg. Chem.* **1963**, 2, 192.
- [21] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 5. Auflage **1995**; a) 29ff.
- [22] a) Z-G. Fang, T. S. A. Hor, Y-S. Wen, L-K. Liu, T. C. W. Mak, *Polyhedron* **1995**, 14, 2403. b) R. Broussier, E. Bentabet, M. Laly, P. Richard, L. G. Kuzmina, P. Serp, N. Wheatley, P. Kalck, B. Gautheron, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 613, 77.
- [23] a) J-R. Llinas, E-J. Vincent, G. Pfeiffer, *J. Bull. Soc. Chim. Fr.* **1973**, 3209. b) H-O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, ¹³C-NMR-Spektroskopie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1984**, 530f.
- [24] D. Erdmann, K. Schührer, W. Koch, G. Schneider, *Patent* DE 2 116 416, **1976**.
- [25] R. Schwyzer, B. Iserlin, M. Feurer, *Helv. Chim. Acta* **1955**, 38, 69.
- [26] C. Bruneau, Z. Kabouche, M. Neveux, B. Seiller, P. H. Dixneuf, *Inorganica Chimica Acta* **1994**, 222, 154.
- [27] M. Corvello, E. Piscopo, E. Abignente, *Rend. Accad. Sci. Fis. Mat.* **1961**, 28, 375.
- [28] N. E. Bateman, R. A. Woods, *Patent* EP 89 857, **1982**.
- [29] D. Devanne, C. Ruppín, P. H. Dixneuf, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 926.
- [30] L. J. Goossen, J. Paetzold, D. Koley, *Chem. Commun.* **2003**, 706.
- [31] E. Bruneau, M. Neveux, Z. Kabouche, C. Ruppín, P. H. Dixneuf, *Synlett* **1991**, 755.
- [32] P. Stepnicka, J. Demel, J. Cejka, *J. Mol. Catal. A: Chemical* **2004**, 224, 161.
- [33] a) F. Rebière, O. Samuel, H. B. Kagan, *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31-22, 3121. b) U. T. Mueller-Westerhoff, Z. Yang, G. Ingram, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 463, 163. c) R. Sanders, U. T. Mueller-Westerhoff, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 512, 219.
- [34] D. W. Allen, B. F. Taylor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 51.
- [35] Siehe hierzu beispielsweise: a) D. W. Allen, I. W. Nowell, B. F. Taylor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 2505. b) J. A. S. Howell, N. Fey, J. D. Lovatt, P. C. Yates, P. McArdle, D. Cunningham, E. Sadeh, H. E. Gottlieb, Z. Goldschmidt, M. B. Hursthouse, M. E. Light, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 3015. c) Jeulin, S. Duprat de Paule, V. Ratovelomanana-Vidal, J-P. Genet, N. Champion, P. Dellis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 320.
- [36] O. V. Gusev, T. A. Peganova, A. M. Kalsin, N. V. Vologdin, P. V. Petrovskii, K. A. Lyssenko, A. V. Tsvetkov, I. P. Beletskaya, *Organometallics* **2006**, 25, 2750.

- [37] (a) Siehe hierzu beispielsweise: a) K. S. Gan, T. S. A. Hor, 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocene - Coordination Chemistry, Organic Synthesis and Catalysis, in A. Togni, T. Hayashi (Eds.), *Ferrocenes: Homogeneous Catalysis, Organic Synthesis, Materials Science*, VCH, Weinheim **1995**, 3ff. b) S. W. A. Fong, T. S. A. Hor, *J. Cluster Sci.* **1998**, 9, 351. und darin aufgeführte Referenzen.
- [38] G. P. Sollot, J. L. Snead, S. Portnoy, W. R. Peterson, Jr., H. E. Mertwoy, *Chem. Abstr.* **1965**, 63, 18147b.
- [39] G. Marr, T. Hunt, *J. Chem. Soc. (C)* **1969**, 1070.
- [40] G. Bandoli, A. Dolmella, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 209, 161.
- [41] SciFinder CAS (Chemical Abstracts Service), scifinder.cas.org.
- [42] a) L. E. Hagopian, A. N. Campbell, J. A. Golen, A. L. Rheingold, C. Nataro, *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 4890. b) F. N. Blanco, L. E. Hagopian, W. R. McNamara, J. A. Golen, A. L. Rheingold, C. Nataro, *Organometallics* **2006**, 25, 4292.
- [43] S. Y. Ho, E. C. C. Cheng, E. R. T. Tiekink, V. W-W. Yam, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 8165.
- [44] V. D. de Castro, G. M. de Lima, A. O. Porto, H. G. L. Siebald, J. D. de Souza Filho, J. D. Ardisson, J. D. Ayala, G. Bombieri, *Polyhedron* **2004**, 23, 63.
- [45] Siehe für Heck-Kreuzkupplungen z. B.: a) A. L. Boyes, I. R. Butler, S. C. Quayle, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 7763. b) A. L. Hansen, T. Skrydstrup, *Org. Lett.* **2005**, 7, 5585.
- [46] Siehe für α -Arylierung von Ketonen: B. C. Hamann, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 12382.
- [47] Siehe für C-H-Aktivierung von Malonaten z. B.: R. Kuwano, Y. Kondo, Y. Matsuyama, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 12104.
- [48] Siehe für Zyklisierungen z. B.: a) T. Miura, T. Sasaki, T. Harumashi, M. Murakami, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 2516. b) A. B. Dounay, L. E. Overman, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 365.
- [49] Siehe für N-Arylierungen z. B.: J. P. Wolfe, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 6054.
- [50] Siehe für C-P-Kupplungen z. B.: S. Abbas, C. J. Hayes, *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41, 4513.
- [51] Siehe für C-O-Kupplungen z. B.: M. Yoshida, Y. Morishita, M. Fujita, M. Ihara, *Tetrahedron Lett.* **2004**, 45, 1861.
- [52] Siehe für C-S-Kupplungen z. B.: X. Moreau, J. M. Campagne, *J. Organomet. Chem.* **2003**, 687, 322.
- [53] Siehe für Carbonylierungen z. B.: X. Wu, A.K. Mahalingam, Y. Wan, M. Alterman, *Tetrahedron Lett.* **2004**, 45, 4635.
- [54] Siehe für Carboxylierungen z. B.: Y. Bessard, R. Crettaz, *Tetrahedron* **1999**, 55, 405.
- [55] Siehe für Cyanierungen z. B.: T. Schareina, A. Zapf, M. Beller, *Chem. Commun.* **2004**, 1388.
- [56] Siehe für Hydrierungen z. B.: K. Zeitler, W. Steglich, *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 6134.
- [57] Siehe für Isomerisierungen z. B.: A. Acosta-Ramirez, M. Munoz-Hernandez, W. D. Jones, J. J. Garcia, *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 3895.

- [58] M. Sato, M. Sekino, S. Akabori, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 344, C31.
- [59] R. Broussier, E. Bentabet, P. Mellet, O. Blacque, P. Boyer, M. M. Kubicki, B. Gautheron, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 598, 365.
- [60] a) A. N. Nesmeyanov, V. A. Sazonova, V. N. Drozd, *Tetrahedron Lett.* **1959**, 1 (17), 13. b) R. Epton, G. Marr, G. K. Rogers, *J. Organomet. Chem.* **1976**, 110, C42. c) B. Bildstein, M. Malaun, H. Kopacka, K. Wurst, M. Mitterböck, K-H. Ongania, G. Opromolla, P. Zanello, *Organometallics* **1999**, 18, 4325.
- [61] Laut Sigma-Aldrich-Onlinekatalog (Stand 07/2009) kosten 2 kg 1,4-Dibrombenzol 150.50 Euro. Eine entsprechende Menge 1,3-Dibrombenzol ist um den Faktor 24 teurer.
- [62] W. C. Davies, F. G. Mann, *J. Chem. Soc.* **1944**, 276.
- [63] D. Seyferth, H.P. Withers, *Organometallics* **1982**, 1, 1275.
- [64] Siehe hierzu C. H. Honeyman, T. J. Peckham, J. A. Massey, I. Manners, *Chem. Commun.* **1996**, 2589. bzw. T. J. Peckham, J. A. Massey, C. H. Honeyman, I. Manners, *Macromolecules* **1999**, 32, 2830.
- [65] Ein aktueller Aufsatz zum Thema "Gespannte Metallocenophane": D. E. Herbert, U. F. J. Mayer, I. Manners, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 5152.
- [66] a) W. R. Cullen, T. J. Kim, F. W. B. Einstein, T. Jones, *Organometallics* **1985**, 4, 346. b) I. R. Butler, W. R. Cullen, T. J. Kim, S. J. Rettig, J. Trotter, *Organometallics* **1985**, 4, 972.
- [67] N. J. Long, J. Martin, G. Opromolla, A. J. P. White, D. J. Williams, P. Zanello, *Dalton Trans.* **1999**, 1981.
- [68] a) K. Röbller, T. Rüffer, B. Walfort, R. Packheiser, R. Holze, M. Zharnikov, H. Lang, *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692, 1530. b) A. Shaporenko, K. Röbller, H. Lang, M. Zharnikov, *J. Phys. Chem.* 2006, B110, 24621.
- [69] E. W. Bousquet, W. H. Carothers, W. L. McEwen, *Org. Synth. Coll.* **1943**, 2, 313.
- [70] E. J. Corey, D. Enders, *Chem. Ber.* **1978**, 111, 1337.
- [71] K. C. Lindsay, C. R. Hauser, *J. Organomet. Chem.* **1957**, 22, 355.
- [72] G. D. Broadhead, J. M. Osgerby, P. L. Pauson, *J. Chem. Soc.* **1958**, 650.
- [73] D. Schaarschmidt, Diplomarbeit, TU Chemnitz, **2009**.
- [74] C. A. Burkhard, *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, 68, 2103.
- [75] Siehe hierzu beispielsweise: a) A. Yamamoto, T. Yamamoto, F. Ozawa, *Pure Appl. Chem.* **1985**, 57, 1799. b) W. Shen, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 5575. Die Verwendung elektronenreicher Liganden ist aber nicht zwingend erforderlich: A. Zapf, M. Beller, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 1830.
- [76] T. J. Colacot, H. A. Shea, *Org. Lett.* **2004**, 6, 3731.
- [77] K. Shen, Y. Fu, J-N. Li, L. Liu, Q-X. Guo, *Tetrahedron* **2007**, 63, 1568.
- [78] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 5. Auflage **1995**: a) 53; b) 50; c) 51; d) 49; e) 54; f) 56; g) 46; h) 61; i) 162; j) 196; k) 199.
- [79] T. J. Colacot, R. A. Teichman, R. Cea-Olivares, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 557, 169.
- [80] B. C. Hamann, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 3694.

- [81] R. Sihler, U. Werz, H-A. Brune, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 368, 213.
- [82] N. Kataoka, Q. Shelby, J. P. Stambuli, J. F. Hartwig, *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 5553.
- [83] a) S. O. Grim, A. W. Yankowsky, *J. Org. Chem.* **1977**, 42, 1236. b) D. M. Grant, B. V. Cheney, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 5315 – 5318.
- [84] gNMR V5.0, Ivory Soft, Cherwell Scientific Publishing, **2006**.
- [85] T. J. Batterham, R. Bramley, *Organic Magnetic Resonance* **1971**, 3, 83.
- [86] R. Benassi, M. L. Schenetti, F. Taddei, P. Vivarelli, P. Dembeck, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1974**, 1338.
- [87] H-O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, ¹³C-NMR-Spektroskopie, *Georg Thieme Verlag*, Stuttgart, New York, **1984**: a) 532; b) 199; c) 283 ff; d) 285.
- [88] T. M. Rieck, Dissertation, TU Braunschweig, **2001**.
- [89] H-O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, ¹³C-NMR-Spektroskopie, *Georg Thieme Verlag*, Stuttgart, New York, **1984**: a) 295; b) 284f, c) 155: d) 522.
- [90] a) N. Miyaara, K. Yamada, A. Suzuki, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 3437. b) N. Miyaara, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 2457.
- [91] K. Stille, *Angew. Chem.* **1986**, 25, 508.
- [92] K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 4467.
- [93] a) T. Mizoroki, K. Mori, A. Ozaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1971**, 44, 581. b) R. F. Heck, J. P. Nolley, *J. Org. Chem.* **1972**, 37, 2320. c) R. F. Heck, *Acc. Chem. Res.* **1979**, 12, 146.
- [94] D. Garbe in W. Gerhartz, J. S. Yamamoto, I. T. Campbell, R. Pfefferkorn, J. F. Rouns-ville, *Ullmann's Encyclopaedia of Industrial Chemistry Vol. A7*, Wiley-VCH, Weinheim **1992**.
- [95] R. R. Bader, P. Baumeister, H-U. Blaser, *Chimia* **1996**, 50, 99.
- [96] a) V. V. Grushin, H. Alper, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 1047. b) I. P. Beletskaya, A. V. Cheprakov, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 3009. c) C. Amatore, A. Jutand, M. A. M'Barki, *Organometallics* **1992**, 11, 3009; d) T. Hayashi, A. Kubo, F. Ozawa, *Pure Appl. Chem.* **1992**, 64, 421.
- [97] R. Brückner, *Reaktionsmechanismen 3. Auflage*, Spektrum Akademischer Verlag, Elsevier GmbH, München **2004**.
- [98] S. Doherty, E. G. Robins, M. Nieuwenhuyzen, J. G. Knight, P. A. Champkin, W. Clegg, *Organometallics* **2002**, 21, 1383.
- [99] a) J. F. Hartwig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 2046; b) J. F. Hartwig, *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, 852.
- [100] A. Jakob, B. Milde, P. Ecorchard, C. Schreiner, H. Lang, *J. Organomet. Chem.* **2008**, 693, 3821.
- [101] M. T. Reetz, G. Lohmer, R. Schwickardi, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1997**, 36, 1526.
- [102] a) S. C. Bourque, F. Maltais, W-J. Xiao, O. Tardiff, H. Alper, P. Arya, L. E. Manzer, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 3035; b) H. Alper, P. Arya, S. C. Bourque, G. R. Jefferson, L. E. Manzer, *Can. J. Chem.* **2000**, 78, 920.
- [103] P. Servin, R. Laurent, A. Romerosa, M. Peruzzini, J-P. Majoral, A-M. Caminade, *Organometallics* **2008**, 27, 2066.

- [104] B. Corain, B. Longato, G. Favero, D. Ajo, G. Pilloni, U. Russo, F. R. Kreissl, *Inorganica Chimica Acta* **1989**, 157, 259.
- [105] Preparation of Manuscripts, *Organometallics* **2008**, 27, 13A.
- [106] T. Baumgartner, M. Fiege, F. Pontzen, R. Arteaga-Müller, *Organometallics* **2006**, 25, 5657.
- [107] Sigma-Aldrich-Onlinekatalog (Stand 07/2009).
- [108] a) A. H. M. de Vries, J. M. C. A. Mulders, J. H. M. Mommers, H. J. W. Henderickx, J. G. de Vries, *Org. Lett.* **2003**, 5, 3285; b) J. G. de Vries, *Dalton Trans.* **2006**, 421.
- [109] R. McCrindle, G. Ferguson, G. J. Arsenault, A. J. McAlees, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 571.
- [110] Die Natur der jeweiligen geschwindigkeitsbestimmenden Schritte ist umstritten und kann wohl auch nicht verallgemeinert werden; siehe hierzu beispielsweise a) H. Weissman, D. Milstein, *Chem. Commun.* **1999**, 1901; b) D. Zim, V. R. Lando, J. Dupont, A. L. Monteiro, *Org. Lett.* **2001**, 3, 3049; c) M. Buback, T. Perkovic, S. Redlich, A. de Meijere, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 2375-2382; d) J. P. Stambuli, M. Bühl, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 9346; e) J. P. Stambuli, C. D. Incarvito, M. Bühl, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 1184; f) F. Barrios-Landeros, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 6944.
- [111] Siehe hierzu beispielsweise a) F. Alonso, I. P. Beletskaya, M. Jus, *Tetrahedron* **2005**, 61, 11771; b) F. Alonso, I. P. Beletskaya, M. Jus, *Tetrahedron* **2008**, 64, 3047.
- [112] M. Janssen, C. Müller, D. Vogt, *Adv. Synth. Catal.* **2009**, 351, 313.
- [113] Chemdat, *Die Merck Chemie Datenbank*, Version 2.13.2, Merck KGaA, Darmstadt **2005**.
- [114] a) W. A. Herrmann, C. Brossmer, K. Öfele, C-P. Reisinger, T. Priermeier, M. Beller, H. Fischer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, 34, 1844. b) M. Beller, H. Fischer, W. A. Herrmann, K. Öfele, C. Brossmer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, 34, 1848.
- [115] A. Jutand, *Chem. Rev.* **2008**, 108, 2300.
- [116] W. A. Herrmann, V. P. W. Böhm, C-P. Reisinger, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 576, 23.
- [117] R. B. Bedford, *Chem. Commun.* **2003**, 1787.
- [118] T. Jeffrey, *Adv. Met.-Org. Chem.* **1996**, 5, 153.
- [119] G. K. Datta, K. S. A. Vallin, M. Larhed, *Mol. Diversity* **2003**, 7, 107.
- [120] M. R. Netherton, G. C. Fu, *Org. Lett.* **2001**, 3, 4295.
- [121] A. F. Littke, G. C. Fu, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 10.
- [122] a) R. B. Bedford, C. S. J. Cazin, *Chem. Commun.* **2001**, 1540. b) R. B. Bedford, C. S. J. Cazin and S. L. Hazelwood, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 4120.
- [123] A. Schnyder, A. F. Indolese, M. Studer, H-U. Blaser, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 3668
- [124] O. Navarro, R. A. Kelly III, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 16195.
- [125] G. D. Frey, J. Schütz, E. Herdtweck, W. A. Herrmann, *Organometallics* **2005**, 24, 4416.
- [126] D. A. Alonso, C. Najera, C. Pacheco, *Adv. Synth. Catal.* **2002**, 344, 172.

- [127] W. A. Herrmann, K. Öfele, S. Schneider, Patent DE 10 2005 062 920 A1, **2007**.
- [128] H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 7512.
- [129] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement*, Universität Göttingen, **1997**.
- [130] Autorenkollektiv, *Organikum 22. Auflage*, Wiley-VCH, Weinheim **2004**, 370.
- [131] D. Drew, J. R. Doyle, *Inorg. Synth.* **1990**, 28, 346.
- [132] R. Corriu, J. Masse, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1974**, 12, 3045.
- [133] a) I. Cuadrado, C. M. Casado, B. Alonso, M. Moran, J. Losada, V. Belsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 7613; b) S. Arevalo, E. de Jesus, F. J. de la Mata, J. C. Flores, R. Gomez, *Organometallics* **2001**, 20, 2583; c) A. W. van der Made, P. W. M. N. van Leeuwen, J. C. De Wilde, R. A. C. Brandes, *Adv. Mater.* **1993**, 5, 466; d) A. W. van der Made, P. W. M. N. van Leeuwen, *Chem. Commun.* **1992**, 19, 1400; e) S. B. Garber, J. S. Kingsbury, B. L. Gray, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 8168.
- [134] D. J. Dellinger, D. M. Sheehan, N. K. Christensen, J. G. Lindberg, M. H. Caruthers, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 940.
- [135] G. Märkl, J. Amrhein, T. Stoiber, U. Striebl, P. Kreitmeier, *Tetrahedron* **2002**, 58, 2551.
- [136] N. G. Andersen, R. McDonald, B. A. Keay, *Tetrahedron: Asymmetry* **2001**, 12, 263.
- [137] S-M. Lu, C. Bolm, *Adv. Synth. Catal.* **2008**, 350, 1101.
- [138] P. W. Clark, B. J. Mulraney, *J. Organomet. Chem.* **1981**, 217, 51.
- [139] P. W. Dyer, J. Fawcett, M. J. Hanton, *Organometallics* **2008**, 27, 5082.
- [140] H. Tomori, J. M. Fox, S. L. Buchwald, *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 5334.
- [141] A. Kermagoret, P. Braunstein, *Organometallics* **2008**, 27, 88.
- [142] E. G. Bent, R. Schaeffer, R. C. Haltiwanger, A. D. Norman, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 2608.
- [143] L. Maier, *Helv. Chim. Acta* **1963**, 46, 2667.
- [144] I. R. Butler, R. L. Davies, *Synthesis* **1996**, 11, 1350.
- [145] W. Chen, F. Spindler, B. Pugin (Solvias AG), Patent WO/2007/116081, **2007**.
- [146] M. N. Chevykalova, L. F. Manzhukova, N. V. Artemova, Y. N. Luzikov, I. E. Nifant'ev, E. E. Nifant'ev, *Russ. Chem. Bull.* **2003**, 52, 78.

Selbstständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, die vorliegende Promotionsschrift selbstständig und ohne unerlaubte Hilfsmittel angefertigt zu haben.

Chemnitz, den 1. September 2009

Lebenslauf

Name Claus Franz Schreiner
Geburtsdatum: 4. Februar 1976
Geburtsort: Straubing
Staatsangehörigkeit: Deutsch
Familienstand: ledig

Schulbildung

09/1982 - 07/1986 Grundschule Wallersdorf
09/1986 - 07/1987 Hauptschule Wallersdorf
09/1987 - 07/1996 Gymnasium Landau an der Isar
07/1996 Abitur (Notendurchschnitt 1.3)

Zivildienst

12/1996 - 12/1997 Zivildienstleistender, DJH Neuss-Uedesheim

Hochschulbildung

04/1998 - 03/2000 Chemie-Grundstudium an der RWTH Aachen
03/2000 Diplom-Vorprüfung
04/2000 - 03/2003 Chemie-Hauptstudium an der RWTH Aachen
03/2003 Diplom-Hauptprüfung
Diplomarbeit am Institut für Anorganische Chemie der
04/2003 - 09/2003 RWTH Aachen unter Anleitung von Prof. Dr. A. Salzer;
Titel: Aromatische 1,2-Diphosphorverbindungen
10/2003 Studentische/Wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für
Anorganische Chemie der RWTH Aachen
Wissenschaftliche Hilfskraft am Lehrstuhl für Makromolekulare
02/2004 - 05/2004 Chemie der RWTH Aachen (Synthese und Charakterisierung
von metallischen Nanopartikeln in Blockcopolymer-Micellen)
Doktorand/wissenschaftl. Mitarbeiter am Lehrstuhl für
Anorganische Chemie der TU Chemnitz (Prof. Dr. H. Lang);
11/2004 - 01/2010 Arbeit eingereicht am 1. September 2009,
Tag der öffentlichen Verteidigung: 29. Januar 2010

Liste der Vorträge und Posterpräsentationen

Teile der vorliegenden Arbeit wurden unter anderem im Rahmen folgender Vorträge und Posterpräsentationen vorgestellt:

Vorträge:

- Ferrocene-Conference, 24.02. - 26.02.2006, Frankfurt/Main, Titel: Ferrocene as Tinker Toy in the Synthesis of Heteromultimetallic Complexes.
- Doktorandenseminar TU Chemnitz, 14.06.2007, Chemnitz, Titel: Von multiheterometallischen Übergangsmetall-Komplexen und Dendrimeren über (selbst)-strukturierte Monoschichten zur Katalyse.
- Ferrocene-Conference, 16.02 - 18.02.2009, Düsseldorf, Titel: A Convenient Way to Functionalized Phosphinoferrocenes.

Posterpräsentationen:

- 39. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 15.03 - 17.03.2006, Titel: Metallo-Organosilicium-Dendrimere in der homogenen Katalyse
- 40. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 14.03 - 16.03.2007, Titel: Metallodendrimere und multimetallische Übergangsmetall-Komplexe als Katalysatoren für Heck- und Suzuki-Kreuzkupplungsreaktionen
- 42. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 11.03 - 13.03.2009, Titel: Immobilisierte Ferrocenylphosphan-Palladium-Komplexe für die Heck-Mizoroki-Reaktion